

Über Redoxharze auf der Basis von
Vinyl-naphtho- und Vinyl-anthrachinonen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Winfried Storck

aus Berlin

1963

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

Über Redoxharze auf der Basis von
Vinyl-naphtho- und Vinyl-anthrachinonen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

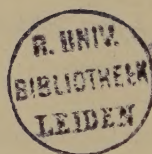
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Winfried Storck

aus Berlin



1. Gutachter: Prof.Dr.G.Manecke
2. Gutachter: Prof.Dr.W.Lautsch

Tag der mündlichen Prüfung: 18.VI.1963

Tag der Promotion: 24.VII.1963

Allgemeiner Teil

I. Einleitung

2. Aufgabenstellung

3. Die Ausgangspunkte

a) Derivate des Naphthochinons

1) 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon (I.1)

2) Versuche zur Darstellung von 2-Vinyl-naphthochinon (I.2) und 2-Ethyl-naphthochinon (I.3)

b) Derivate des Anthrachinons

1) 2-Vinyl-anthrachinon (II.10) und Derivate

2) 1-Vinyl-anthrachinon (II.11) und Derivate

c) 2,1-Diacetyl-anthrachinon mit dem Kernrest R

1) 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon (I.1)

2) 2-Vinyl-anthrachinon (II.10)

3) 1-Vinyl-anthrachinon (II.11)

d) Darstellung und Eigenschaften von

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin - Dahlem unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, der diese Arbeit anregte, mir ihre Durchführung ermöglichte und sie stets förderte. Ich möchte ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums Dank sagen.

Die Darstellung und Eigenschaften von Naphthochinon und der Derivate von 2-Vinyl-naphthochinon (I.1)

2. Versuchseller Teil

a) Ausgangsmaterialien

b) Literaturverzeichnis

I N H A L T

Allgemeiner Teil

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	2
3	Die Monomeren	3
.1	Derivate des Naphthochinons	3
.11	2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) und Derivate	3
.12	Versuche zur Darstellung von 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4) und Derivaten	5
.2	Derivate des Anthrachinons	6
.21	2-Vinyl-anthrachinon-(9.10) und Derivate	6
.22	1-Vinyl-anthrachinon-(9.10) und Derivate	8
4	Polymerisationsversuche mit den dargestellten Monomeren	10
.1	2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4)	11
.2	2-Vinyl-anthrachinon-(9.10)	12
.3	1-Vinyl-anthrachinon-(9.10)	14
5	Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen	14
.1	Auswahl der herzustellenden Redoxharze	14
.2	Darstellung von Redoxharzen auf der Basis von 2-Vinyl-anthrachinon-(9.10)	16
.3	Austauschkapazität und Redoxkapazität	17
.4	Die Quellung	19
.5	Potentiometrische Titration	23
.6	Korrelation von E_{oh} mit $\sqrt{C=0}$	28
.7	Reaktionsgeschwindigkeiten	33
.8	Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen auf der Basis von 1-Vinyl-anthrachinon-(9.10)	36
Experimenteller Teil		39
Zusammenfassung		66
Literaturverzeichnis		70

1 Einleitung

Der Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und die Untersuchung von Redoxharzen. Man versteht unter diesen Harzen Verbindungen, die durch Kovalenzen gebundene reversible Redoxsysteme enthalten. Die erste bewußte Synthese solcher Harze erfolgte 1944(1), ihre systematische Erforschung begann jedoch erst fünf Jahre später(2).

Redoxharze können einen prinzipiell voneinander verschiedenen Aufbau besitzen: entweder ist das Redoxsystem ein Glied der Polymerenkette (TypI) oder es ist ein Substituent eines Makromoleküls (TypII)(2). Verbindungen beider Typen wurden in größerer Anzahl dargestellt. Ich beschränke mich im Folgenden auf Harze, die das Chinon/Hydrochinon-System als Redoxkomponente enthalten. Die nachstehende Übersicht zeigt die bisher durchgeführten Synthesen.

Harze vom TypI wurden dargestellt durch ^{x)}

1. Polykondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd(1,3)
2. Polykondensation von Bis-(chlormethyl)-hydrochinondimethyläther mit Hydrochinondimethyläther(4)
3. Polykondensation von [Anthrachinonyl-(2)]-methylenmalonsäurediäthylester mit mehrwertigen Alkoholen(5)
4. Polykondensation von Tetrahalogenochinonen mit Diaminen(6)
5. Umsetzung von Chinonen mit Bis-(diazonium)-Verbindungen(7)
6. Polyaddition von aliphatischen oder aromatischen Diaminen mit Benzochinon(8)

Harze vom TypII wurden dargestellt durch ^{x)}

1. Polymerisation von Vinylhydrochinon bzw. -derivaten(9) und Vinylchinonen(10,11,12)
2. Polymerisation der N-Carboxyanhydride von Hydrochinon-derivaten(13)
3. Polymerisation von Glycidylhydrochinonderivaten(14)
4. Umsetzung von diazotiertem Polyaminostyrol mit Hydrochinon(16), Benzochinon und Naphthochinon(15)

^{x)}

Die zitierte Literatur ist typisch, aber nicht vollständig.

5. Addition von Chinon und Naphthochinon an Polystyrol (15,17)
6. Umsetzung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Kopolymeren mit Amino-anthrachinonen(18)
7. Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Gentisinaldehyd (19) und Anthrachinon-2-aldehyd(20)
8. Veresterung von Polyacrylsäure mit 2-Hydroxymethyl-anthrachinon(21)
9. Verätherung von Polyvinylalkohol mit 2-Hydroxymethyl-anthrachinon(21)
10. Umsetzung von Polyäthylenimin mit dem Lakton der 2.5-Di-hydroxy-dihydro-zimtsäure(22)
11. Synthese von Poly(2-vinylanthrachinon) aus Poly[p-(p'-carboxy-benzoyl)-styrol] (23)

Will man Redoxpolymere als Redoxmittel experimentell verwenden, so müssen sie hierfür geeignete Eigenschaften besitzen. Für die Anwendung im wäßrigen Medium sind folgende Forderungen an sie zu stellen:

1. Reversibilität der Redoxkomponente
2. Völlige Unlöslichkeit der reduzierten wie oxydierten Form
3. Hohe Redoxkapazität
4. Ausreichende chemische Stabilität
5. Ausreichende mechanische Stabilität
6. Ausreichende Quellbarkeit und damit verbundene Umsetzungsgeschwindigkeit

Von den oben aufgeführten Polymeren werden jedoch diese Bedingungen nur teilweise erfüllt.

2 Aufgabenstellung

Aus den eingangs gegebenen Ausführungen ergibt sich zwangsläufig die Aufgabe, Redoxharze zu synthetisieren, die den an sie zu stellenden Anforderungen besser genügen. Darüber hinaus hatten die elektrochemischen Untersuchungen an geeigneten Redoxpolymeren ergeben(24), daß diese sich anders als die vergleichbaren Monomeren verhielten. Die neu zu synthetisierenden Harze sollten deshalb eine größtmögliche Einheitlichkeit besitzen, um eventuell neue Erkenntnisse über dieses abweichende Verhalten der Polymeren zu gewinnen.

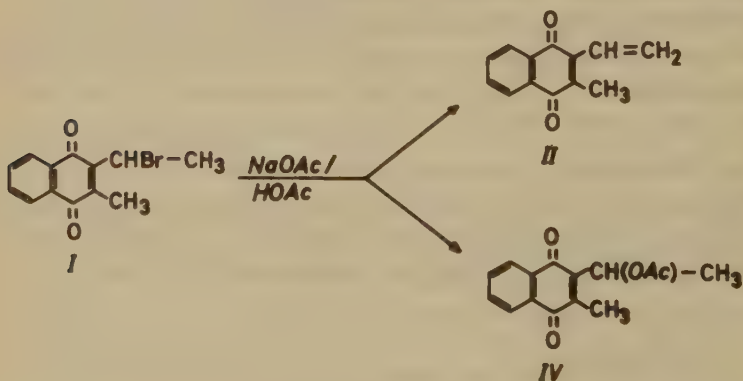
Die gestellten Bedingungen, größte Einheitlichkeit und hohe chemische Beständigkeit des Redoxharzes, sind am einfachsten zu erfüllen, wenn das Harz durch Polymerisation einer geeigneten Vinylverbindung gewonnen wird. Die von H.G.CAS-SIDY et al.(24) durchgeführten Untersuchungen am Poly(vinylhydrochinon) und seinen Kopolymeren haben gezeigt, daß dieser Weg prinzipiell gangbar ist. Ihre Produkte sind jedoch hydrophob. Um sie quellbar bzw. die nicht vernetzten Polymeren wasserlöslich zu machen, sulfonierten sie sie mit konz. Schwefelsäure. Da hierbei aber das Hydrochinonsystem selbst mit bzw. ausschließlich sulfoniert wird und bekanntermaßen Umsetzungen an Polymeren nie quantitativ ablaufen, resultierten hierbei Harze, die mindestens zwei verschiedene Redoxsysteme enthielten. Ferner wurden diese Verbindungen im mittleren pH-Bereich schon durch mittelstarke Oxydationsmittel irreversibel oxydiert. Aufbauend auf den Arbeiten von G.MANECKE über Polykondensationsharze aus mehrwertigen Phenolen, Phenol und Formaldehyd versuchten CH.BAHR und G.MANECKE(25) bewußt chemisch stabilere Harze durch Polykondensation von chemisch resistenteren Redoxsystemen, nämlich von Naphtho- und Anthrachinonderivaten, zu erhalten. Die synthetisierten Harze waren stabiler, besaßen jedoch nur eine mäßige Kapazität und infolge ihrer geringen Quellbarkeit auch eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit. Ferner wurden in der Folgezeit Versuche unternommen, verbesserte Harze aus kernmethylierten Benzochinonderivaten, entweder durch Polymerisation(26,27) oder durch Polykondensation(28) zu gewinnen; eingehende Versuchsergebnisse stehen jedoch noch aus. Diese Versuchsergebnisse an Redoxharzen führten zur Wahl folgender Ausgangsverbindungen: 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4), 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4)(29), 1-Vinyl-anthrachinon-(9.10)(12) und 2-Vinyl-anthrachinon-(9.10)(12).

3 Die Monomeren

3.1 Derivate des Naphthochinons

3.11 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) und Derivate

Bereits in der Diplomarbeit(29) war das 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) (II) und sein Hydrochinondiacetat (III) dargestellt worden. Die Synthese ging vom 2-Methyl-naphthochinon aus, das durch Bromäthylierung in das 2-Methyl-3-(α -brom-äthyl)-naphthochinon (I) übergeführt wurde. Die kurzfristige Einwirkung von siedendem, mit wasserfreiem Natriumacetat gesättigten Eisessig ergab durch Bromwasserstoffabspaltung die Vinylverbindung II, deren reduktive Acetylierung das Dihydrodiacetat III lieferte. Da die Dehydrobromierung nur mit niedriger Ausbeute verlief und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches größere Schwierigkeiten bereitete, wurde diese Stufe der Synthese etwas näher untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß die Vergrößerung der Reaktionsansätze stets zu einer wesentlichen Verschlechterung der Ausbeute führt. Die Reinigung des Rohproduktes durch Chromatographie an Aluminiumoxyd war nicht durchführbar, da eine Zerstörung von II dabei eintrat. Die Isolierung und Reinigung mittels Wasserdampfdestillation ist zwar verlustreich, doch liefert sie ein sehr reines Produkt. Ferner stellte sich bei den Versuchen heraus, daß bei nur geringfügig niedrigerer Temperatur und verkürzter Reaktionszeit vorzugsweise das Umesterungsprodukt 2-Methyl-3-(α -acetoxy-äthyl)-naphthochinon (IV) entsteht:



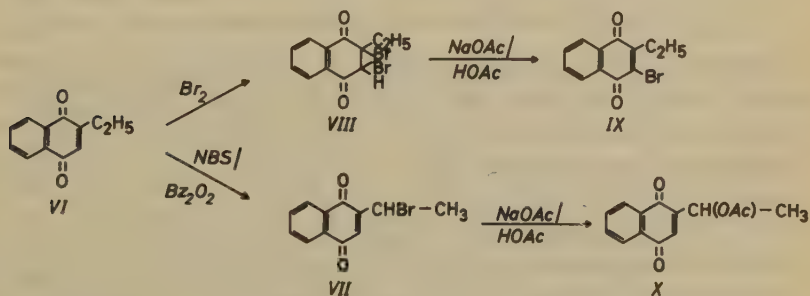
Bei der reduktiven Acetylierung dieser Verbindung konnte wider Erwarten nicht das entspr. Dihydrodiacetat erhalten

werden. Als einzigste Verbindung wurde hierbei in geringer Menge das 2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondiacetat (III) isoliert.

3.12 Versuche zur Darstellung von 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4) und Derivaten

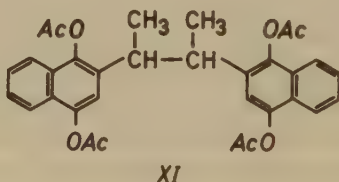
Wie später gezeigt wird, läßt sich das 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon und seine Derivate nur schlecht polymerisieren. Dies kann auf der ungünstigen sterischen Form beruhen. Wesentlich beweglicher müßte die Vinylgruppe dagegen im 2-Vinyl-naphthochinon und seinen Derivaten sein.

Die Syntheseveruche gingen vom 2-Acetyl-naphthalin aus. Durch Anwendung der von HUANG-MINLON(30) verbesserten Methode der Reduktion nach WOLFF-KISHNER wurde daraus in sehr guter Ausbeute 2-Äthyl-naphthalin (V) dargestellt. Die Chromsäureoxydation von V in Eisessig ergab das 2-Äthyl-naphthochinon (VI) (31). Seine Umsetzung mit N-Brom-succinimid(NBS) führte zum 2-(α -Brom-äthyl)-naphthochinon (VII), das jedoch nur wenige Tage haltbar ist. Um dessen Struktur zu sichern, wurde das in der Literatur nur erwähnte 2-Äthyl-3-brom-naphthochinon (IX) (32) über das Bromadditionsprodukt VIII durch Bromanlagerung an 2-Äthyl-naphthochinon und anschließende HBr-Abspaltung mittels Natriumacetat/Eisessig synthetisiert. Es ist völlig stabil und unterscheidet sich deutlich von der Verbindung VII. Diese gibt mit Natriumacetat/Eisessig das stabile 2-(α -Acetoxy-äthyl)-naphthochinon (X).



Es erfolgt also eine Umesterung und nicht die Bildung des erwarteten 2-Vinyl-naphthochinons. Eine Temperaturerhöhung

bewirkt die Zerstörung der Substanzen, so daß nur rotviolette Öle isolierbar sind. Die Reaktion von VII mit Silbernitrat in wäßrigem Dioxan ergab den Salpetersäureester des 2-(α -Hydroxy-äthyl)-naphthochinons. Die Pyrolyse des Acetats X an saurem Al_2O_3 bei 340° führte mit sehr niedriger Ausbeute zu einem Gemisch aus wenigstens vier Verbindungen, so daß dieser Weg für präparative Zwecke ausschied. Eine Möglichkeit der Synthese eines Derivates der gesuchten Verbindung lag in der reduktiven Acetylierung von X mit eventuell nachfolgender Esterpyrolyse. Die Reaktion verlief jedoch überraschenderweise mit sehr geringer Ausbeute zu einem hochschmelzenden Produkt XI, dessen Analyse der Bruttoformel $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4)_n$ entspricht. Die Molekulargewichtsbestimmung stimmt mit einem Wert für $n = 2$ überein. Da ferner das Infrarotspektrum dem des 2-Äthyl-1.4-diacetoxy-naphthalins(31) außerordentlich ähnelt, wird XI die Struktur des 2.3-Bis-[1.4-diacetoxy-naphthalinyl-(2)]-butans zugeschrieben:

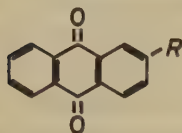


3.2 Derivate des Anthrachinons

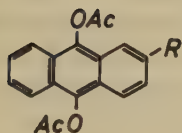
3.21 2-Vinyl-anthrachinon-(9.10) und Derivate

Versuche zur Darstellung des 2-Vinyl-anthrachinons (XII) waren bereits im Rahmen der Diplomarbeit(29) unternommen worden. Sie bestanden erstens in der thermischen Decarboxylierung des Natriumsalzes der β -[Anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure(33) (XIII), die jedoch negativ verlief, zweitens in der Dehydrobromierung von 2-(α -Brom-äthyl)-anthrachinon (XIV) mittels Natriumacetat/Eisessig in der Siedehitze, wobei mit hohem Umsatz aber Umesterung zum 2-(α -Acetoxy-äthyl)anthrachinon (XV) eintrat, und drittens in der Dehydatisierung

von 2-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinon (XVI) in Gegenwart von KHSO_4 , aus dessen Reaktionsgemisch aber nur geringe Mengen der Vinylverbindung in unreiner Form isoliert werden konnten. Kurz nach Abschluß der Diplomarbeit erschien eine Veröffentlichung von A.ÉTIENNE, G.IZORET und F.MORITZ(10), in der - ohne Angaben von experimentellen Einzelheiten - die erfolgreiche Decarboxylierung der Anthrachinonylacrylsäure an Kupfer bei 400° mitgeteilt wurde. Im darauffolgenden Jahr berichteten H.G.CASSIDY u.Mitarb.(11) über den gleichen Syntheseweg, jedoch unter Verwendung von Kupferpulver bzw. bas. Kupferkarbonat als Katalysatoren in siedendem Chinolin. Ihr Produkt war analysenrein, aber die Entfernung der letzten Spuren Chinolin bereitete große Schwierigkeiten.



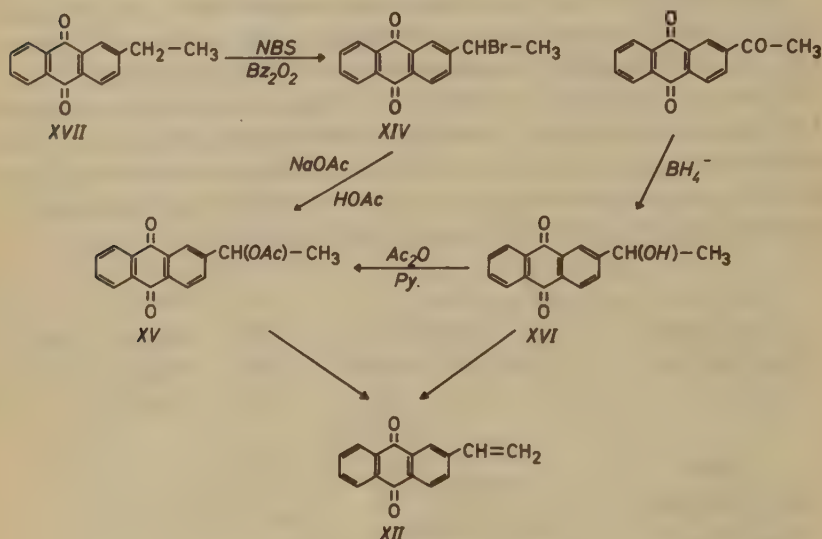
	R =		R =
XII	$\text{CH}:\text{CH}_2$	XV	$\text{CH}(\text{OAc})\cdot\text{CH}_3$
XIII	$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$	XVI	$\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$
XIV	$\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$	XVII	$\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$



	R =
XVIII	$\text{CH}:\text{CH}_2$
XIX	$\text{CH}(\text{OAc})\cdot\text{CH}_3$

Die Syntheseveruche in dieser Arbeit wurden mit der Hydroxyverbindung XVI aufgenommen. Ihre Dehydratisierung mittels KHSO_4 wurde erneut bearbeitet. Das Ergebnis war wiederum unbefriedigend, denn es gelang das 2-Vinyl-anthrachinon nur in einigen Prozenten und in mäßig reiner Form zu isolieren. Im Rückstand wurden Polymere mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad aufgefunden. Die Dehydratisierung von XVI i.Vak. an dem sauren Al_2O_3 -Kontakt AGS(34) ergab dagegen XII mit 17-20% Ausbeute, doch war auch hier der Reinheitsgrad nicht befriedigend. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von XII lag in der Pyrolyse des Acetats XV. Wurde diese bei 350° i.Vak. in inerter Atmosphäre an dem AGS-Kontakt vorgenommen, so konnte XII in mehr als 80%iger Ausbeute und außerordentlich reiner Form gewonnen werden. Für die Ausgangsverbindung XV wurde deshalb eine vereinfachte Synthese entwickelt. Sie besteht in

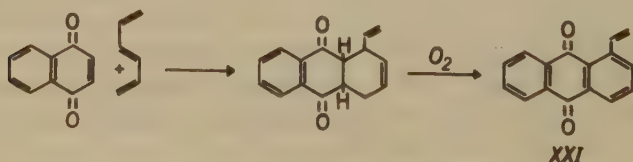
der Bromierung von 2-Äthyl-anthrachinon (XVII) mit N-Brom-succinimid zum 2-(α -Brom-äthyl)-anthrachinon (XIV), das, wie berichtet, leicht mit Natriumacetat in Eisessig zu XV umgesetzt werden kann.



Aus den Verbindungen XII und XV wurden durch reduktive Acetylierung in einfacher Weise die entspr. 9.10-Diacetoxy-anthracene XVIII und XIX erhalten.

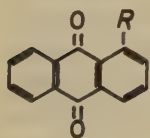
3.22 1-Vinyl-anthrachinon-(9.10) und Derivate

1-Vinyl-anthrachinon (XXI) wurde von L.W.BUTZ, E.W.J.BUTZ und A.M.GADDIS erstmals dargestellt(35), und zwar erhielten sie XXI durch Luftoxydation des Dien-Adduktes von Naphthochinon-(1.4) und trans-Hexatrien-(1.3.5):



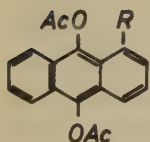
Die Schwierigkeit dieser Synthese liegt in der Darstellung des Hexatriens.

Ausgehend von dem durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anthracen mit Acetylchlorid in Nitrobenzol erhaltenen 1-Acetyl-anthracen(38), wurde mittels der drucklosen WOLFF-KISHNER-Reduktion(30) 1-Äthyl-anthracen (XX) mit 95%iger Ausbeute synthetisiert und die Oxydation von XX mit Chromtrioxid in Eisessig ergab mit hohem Umsatz das 1-Äthyl-anthrachinon (XXII). Die Bromierung von XXII mit N-Brom-succinimid und Benzoylperoxid führte nach etwa 1/2-stündiger, kaum merklicher Reaktion zum Auftreten von freiem Brom, das mit fast gleichzeitiger Farbänderung der Lösung von Gelb nach Tiefviolett und HBr-Entwicklung verbunden war, zu einem sehr unbeständigen bromhaltigen Produkt. Wegen seiner Zersetzlichkeit konnte es nicht gut gereinigt werden. Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 22.98%, wohingegen der des erwarteten 1-(α -Brom-äthyl)-anthrachinons (XXIII) 25.36% beträgt. Bromierungsversuche mit mit KBr kopräzipitiertem NBS(36,37) hatten das gleiche Ergebnis, ebenso die Verwendung von UV-Strahlung anstelle des Katalysators Bz_2O_2 . Es blieb jetzt noch der auch beim 2-Isomeren beschrittene Weg(12) offen, nämlich die schrittweise Synthese des Acetats XXVI.



	R =	
XXI	CH:CH ₂	
XXII	CH ₂ .CH ₃	
XXIII	CHBr.CH ₃	

	R =	
XXIV	CO.CH ₃	
XXV	CH(OH).CH ₃	
XXVI	CH(OAc).CH ₃	



	R =	
XXVII	CH(OAc).CH ₃	
XXVIII	CH:CH ₂	

	R =	
XXIX	CH.CH ₃	
XXX	CO.CH ₃	

Durch Chromsäureoxydation in Eisessig von 1-Acetyl-anthracen (XX) wurde 1-Acetyl-anthrachinon (XXIV)(39) erhalten, wobei durch günstigere Reaktionsbedingungen eine Ausbeutesteigerung um 16% erzielt werden konnte. Die Reduktion von XXIV mit alkalischem Natriumborhydrid in Wasser führte zum Alkohol XXV. Bei der Veresterung mit Acetanhydrid in Gegenwart von katal-

lytischen Mengen Pyridin entstand aus XXV das Acetat XXVI. Bemerkenswert ist, daß die Reduktion von XXIV zu XXV und dessen Veresterung zu XXVI mit merklich niedrigerer Ausbeute als beim 2-Isomeren verläuft. Die Versuche zur Veresterung von XXV mit Thionylchlorid führten unter starker Rotviolett-Verfärbung des Reaktionsgemisches nicht zur gesuchten Verbindung. In gleicher Weise zeigten die Veresterungsversuche mit Phosphortribromid, Thionylbromid und Bromwasserstoff negative Resultate.

Die Untersuchungen zur Darstellung des 1-Vinyl-anthrachinons (XXI) wurden mit der Hydroxy-Verbindung XXV aufgenommen. Ihre Dehydratisierung am AGS-Kontakt i. Vak. in inerter Atmosphäre bei 450° gab nur sehr geringe Mengen von XXI. Bei der Pyrolyse des Acetats XXVI unter den gleichen Bedingungen konnte bei Temperaturen unterhalb von 450° neben wenig niederpolymerem XXI nur die Ausgangsverbindung abgetrennt werden; bei 480° wurden daneben Spuren der Vinylverbindung aufgefunden. Da somit auch dieser Weg praktisch erfolglos war, wurde durch reduktive Acetylierung von XXVI das 1-(α -Acetoxy-äthyl)-9.10-diacetoxy-anthracen XXVII dargestellt und dieses bei 400° pyrolysiert. Mit mäßiger Ausbeute wurde hierbei das 1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen (XXVIII) erhalten. Die Verseifung von XXVIII mit Salzsäure in Dioxan oder mit methanolischer KOH in Dioxan führte zum 1-Vinyl-anthrachinon. Abschließend muß jedoch festgestellt werden, daß diese neue Synthese des XXI nicht die in sie gesetzten Erwartungen erfüllte.

Für Vergleichszwecke wurden ferner durch reduktive Acetylierung aus XXII und XXIV die 9.10-Diacetoxy-anthracene XXIX und XXX dargestellt.

4 Polymerisationsversuche mit den dargestellten Monomeren

Wie Versuche über die Inhibitorwirkung von Chinonen gezeigt haben(40), wirken nur Zusätze von Benzochinon und Naphthochinon verzögernd auf die radikalische Polymerisation von Styrol, während Anthrachinon ohne Einfluß ist. Der Kettenab-

bruch erfolgt dabei unter Reduktion des Chinons auf die Stufe des Hydrochinons. Man muß also aus diesen Ergebnissen folgern, daß die Inhibitorwirkung der Chinone in direktem Zusammenhang zu ihrer Elektronenaffinität steht. Es existiert nun eine Beziehung zwischen Elektronenaffinität und Redoxpotential, so daß - in erster Näherung - Chinone mit niedrigem Redoxpotential einen nur geringfügigen bzw. keinen verzögernden Einfluß auf die radikalische Polymerisation haben werden.

4.1 Polymerisation von 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4)

Die orientierenden Polymerisationsversuche wurden aus dem oben geschilderten Grund mit der geschützten Form des Methylvinyl-naphthochinons (II), nämlich dem Hydrochinondiacetat (III), aufgenommen. Die Polymerisation von III in Toluol bei 100 - 110° mit Benzoylperoxid (Bz_2O_2) oder Azo-bis-isobutyronitril (ABN) bzw. in n-Butanol mit ABN ergab nur Umsätze von 5-15% bei einer Polymerisationsdauer von 72 Stdn. und länger. Die erhaltenen weißen polymeren Anteile wurden infrarot-spektroskopisch untersucht, wobei sich zeigte, daß die für III charakteristischen CH-Wagging-Banden der Vinylgruppe bei 982 cm^{-1} und 939 cm^{-1} fehlten. Die Homopolymerisation erfolgt also offensichtlich nur außerordentlich schwer, was in gewisser Übereinstimmung mit den Befunden am Trimethylvinylhydrochinondiacetat(26) steht und mit großer Wahrscheinlichkeit auf sterischen Gründen beruht. Die Substanz III wurde deshalb mit Styrol bei 80° unter Verwendung von Bz_2O_2 kopolymerisiert. Die Reaktion verlief glatt und ergab ein benzollösliches Polymeres. Die Darstellung vernetzter Produkte gelang durch Kopolymerisation von III mit Divinylbenzol (DVB). In Gegenwart kleiner Mengen n-Butanol wurde so mittels ABN bei 100° ein unlösliches, leicht zerreibbares, weisses Polymerisat erhalten. Wurde darüberhinaus dem Ansatz noch Styrol beigelegt, so entstand ein hartes, aber sehr sprödes Produkt, das die Eigenschaft eines Schwammpolymeren (s. S.13) hatte. Sämtliche dargestellten Polymeren wurden durch ihr Infrarotspektrum charakterisiert (s. S.51).

Da die Inhibitorwirkung von Chinonen sich nur auf die radikalische Polymerisation bezieht, wurde versucht, das Methylvinyl-naphthochinon kationisch zu polymerisieren. Die Versuche ergaben mit BF_3 in Äthylbromid bei -100° geringe Mengen eines Körpers mit Chinoneigenschaften, der, nach seinen Lösungseigenschaften zu urteilen, niedermolekular sein mußte. Bei Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Katalysatoren erfolgte jedoch überhaupt kein Umsatz.

4.2 Polymerisation von 2-Vinyl-anthrachinon-(9.10)

Da schon während der Darstellung von 2-Vinyl-anthrachinon (XII) die Bildung von Poly(2-vinyl-anthrachinon) beobachtet wurde, sowie in der Literatur(10,11) einige Beobachtungen mitgeteilt worden waren, bestand kein Zweifel, daß das Chinon polymerisierbar ist. Die orientierenden Versuche zur Homopolymerisation in Lösung zeigten, daß das durch Acetat-Pyrolyse gewonnene Monomere außerordentlich polymerisationsfreudig ist. Die erzielten Umsätze in Toluol bei 100° mit Bz_2O_2 bzw. ABN lagen bei 70-90%. In der Schmelze erfolgt die Polymerisation spontan, wie bei jeder Schmelzpunktsbestimmung des Monomeren beobachtet werden konnte.

Die Versuche zur Kopolymerisation in Lösung zeigten ein weniger befriedigendes Ergebnis. Mit Styrol, α -Methyl-styrol, Divinylbenzol sowie Styrol und Divinylbenzol in Toluol bei $90 - 100^\circ$ mit Bz_2O_2 entstanden stets mit nur mäßiger Ausbeute uneinheitliche Produkte. Das gleiche Bild zeigte sich bei der thermischen Kopolymerisation von XII mit Styrol in Dimethylsulfoxid. Dies deutet auf erheblich unterschiedliche Kopolymerisationsparameter hin. Wurde jedoch die Kopolymerisation in Substanz vorgenommen, so wurde mit Styrol bei $90 - 100^\circ$ mit Bz_2O_2 ein hartes, zähes, hellgelbes Produkt erhalten, das mit Benzol eine hellgelbe, hochviskose Lösung gab.

Als Ausgangsprodukt für ein Redoxharz wäre das zuletzt beschriebene Kopolymerisat bei entsprechender Vernetzung zweifellos gut geeignet. Leider ist die Löslichkeit von XII in Styrol relativ gering - sie beträgt etwa 80 mg pro ml - , so daß ein solches Harz nur eine geringe Redoxkapazität besäße. Es wurde deshalb die Löslichkeit von XII in einer

größeren Zahl von Lösungsmitteln geprüft, sowie in den geeignet erscheinenden die vernetzende Kopolymerisation von XII mit Styrol untersucht. Am günstigsten erwies sich schließlich das Dimethylsulfoxid, denn es läßt bei 140° eine etwa 50%ige Lösung von XII zu. Die vernetzende thermische Kopolymerisation bei 140° von XII mit Styrol ergab in der Hitze klare, dunkelrot gefärbte Polymere, die beim Abkühlen je nach Gehalt an XII mehr oder weniger viel Lösungsmittel abgaben (Quellungsrückgang) und sich eventuell eintrübten. Der Zusatz von Divinylbenzol als Vernetzer bewirkte offenbar die Bildung von praktisch nur einem Polymerisat, das einheitlich aufgebaut zu sein scheint. Ein Ersatz des Styrols durch α -Methylstyrol ist nur bedingt durchführbar, da die Polymerisation träger und außerdem uneinheitlicher verläuft.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Herstellung von sog. Schwammpolymeren geschenkt. Hierunter versteht man Polymerisate, die nicht-quellende Lösungsmittel infolge ihrer porigen Struktur aufzunehmen vermögen. Die prinzipielle Synthemöglichkeit ist in Patenten(41) niedergelegt und besteht darin, für das zu untersuchende Polymerisationssystem ein Lösungsmittel zu finden, das das oder die Monomeren löst bzw. mit ihnen mischbar ist, das Polymerisat aber nicht oder nur wenig quillt. Nach beendeter Polymerisation wird das zugesetzte Lösungsmittel dann durch Extraktion entfernt. Für das hier untersuchte System 2-Vinylanthrachinon/Styrol/Divinylbenzol wurde als günstigstes Lösungsmittel n-Butylacetat ermittelt, dessen Löseeigenschaften für das monomere Anthrachinon durch Zusatz von 5% Dimethylsulfoxid erhöht wurde. Wie die Versuche zeigten, ist die Bildung eines Schwammpolymeren nicht nur von den Quellungseigenschaften des Lösungsmittels für das Polymerisat bei der Polymerisationstemperatur, sondern auch von der Polymerisationsgeschwindigkeit sowie dem Vernetzungsgrad abhängig. Dabei wirkt sich eine zu langsame Polymerisation nachteilig aus, während ein hoher Vernetzergehalt zwar fördernd auf die Schwammstruktur wirkt, doch gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften des Polymerisats negativ beeinflusst. Man muß also durch systematische Untersuchung des Systems das Optimum zu finden suchen, da

dessen Lage nicht berechenbar ist. Wegen der Nichtquellbarkeit der Harze in Paraffinen wurde als Maß für die Schwammstruktur bei den untersuchten Polymeren die Menge an Cyclohexan gewertet, die von einem Gramm trockenem Harz aufgenommen werden konnte(41).

Das durch reduktive Acetylierung von XII gewonnene 2-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen wurde ebenfalls auf seine Polymerisierbarkeit hin untersucht. Mit Bz_2O_2 in Toluol, in dem es etwas besser als XII löslich ist, lieferte es bei 100° ein Polymeres, das mit Natronlauge teilweise verseift und mit Natriumperoxid zum Poly(2-vinylanthrachinon) oxydiert werden konnte.

4.3 Polymerisation von 1-Vinyl-anthrachinon-(9.10)

Obwohl 1-Vinyl-anthrachinon seit längerem bekannt ist(35), wurde seine Polymerisierbarkeit bisher nicht untersucht. Die radikalische Homopolymerisation in Lösung (Toluol) führte bei sehr geringem Umsatz zu einem offenbar niedermolekularen Körper, während in der Schmelze ein größerer Umsatz und ein höherer Polymerisationsgrad erreicht werden konnte. Eine radikalische Kopolymerisation mit Styrol und Divinylbenzol in Toluol bei 90° erfolgte praktisch kaum. Wurde hingegen ohne Lösungsmittel oder in hochkonzentrierten Lösungen (in Dimethylsulfoxid, n-Butylacetat, n-Butanol, Testbenzin) polymerisiert, so erfolgte eine glatte Reaktion. Dies deutet ev. darauf hin, daß das Monomere noch geringe Mengen Naphthochinon von der Synthese her enthielt, die bei der Lösungspolymerisation wegen der Verdünnung des Monomeren stark verzögernd wirkten.

Das 1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen, aus dem XXI synthetisiert werden konnte, polymerisierte in Toluol bei 100° radikalisch nicht.

5 Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen

5.1 Auswahl der herzustellenden Redoxharze

Die im Kapitel 4 besprochenen Polymere stellen Harze mit

Redoxeigenschaften dar. Um jedoch ein Redoxharz mit den in der Einleitung geforderten Eigenschaften zu erhalten, müssen diese neuen Polymerisate kritisch auf ihre Brauchbarkeit hin betrachtet werden.

Die dargestellten vernetzten Kopolymere des 2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinon-diacetats (III) sind offenbar wenig geeignet. Setzt man einmal voraus, daß die Hydrolyse zum Hydrochinon quantitativ verläuft, so besitzen die Styrol-Kopolymerisate doch - wohl wegen der schlechten Polymerisationseigenschaften von III - nur eine geringe mechanische Festigkeit. Da die Produkte natürlich hydrophob sind, müssen sie in Wasser quellbar gemacht werden, was am einfachsten durch Sulfonierung geschehen kann. Aber hier liegt die zweite Schwierigkeit: die Sulfonierung würde keineswegs nur die Styroleinheiten erfassen, sondern ebenso die Naphthalinbausteine. Das erhaltene Redoxharz hätte also keine einheitliche Struktur in bezug auf die Redoxkomponente, es erfüllt also nicht die geforderten Bedingungen. Ein einheitliches, hydrophiles Harz mit III als Redoxkomponente ist nur darstellbar durch Kopolymerisation mit einem Stoff, der entweder selbst hydrophil ist (z.B. styrol-p-sulfonsaures Na, vinylsulfonsaures Na oder vinylphosphonsaures Na) oder aber eine Gruppe trägt, die leicht in eine mit hydrophilen Eigenschaften umwandelbar ist (z.B. die Ester, Amide oder Säurehalogenide der genannten Verbindungen).

Viel übersichtlicher liegen die Verhältnisse beim 2-Vinyl-anthrachinon (XII), weshalb auf eine Fortsetzung der Versuche mit dem Naphthochinonderivat verzichtet wurde. Die Kopolymeren mit XII besitzen eine ausreichende mechanische Stabilität. Auch die Sulfonierung birgt keine Komplikationen, denn wie durch einen Vergleichsversuch gezeigt werden konnte, erfolgt unter identischen Bedingungen beim 2-Isopropyl-anthrachinon - die mit dem Polymeren am besten vergleichbare Verbindung - keine nachweisbare Reaktion. Hiermit in Übereinstimmung steht die nur unter drastischen Bedingungen durchführbare Sulfonierung des 2-Methyl-anthrachinons(42). Das Gesagte gilt wohl in gleicher Weise für die Kopolymeren des 1-Vinyl-anthrachinons XXI, denn auch hier dürfte keine

Sulfonierung des Anthrachinonsystems erfolgen. Einen Nachteil besitzt jedoch XXI: es kopolymerisiert relativ schlecht. Die weiteren Untersuchungen wurden deshalb praktisch ausschließlich an Harzen mit 2-Vinyl-anthrachinon als Redoxkomponente durchgeführt.

5.2 Darstellung von Redoxharzen auf der Basis von 2-Vinyl-anthrachinon-(9.10)

In den Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die vernetzende Kopolymerisation von 2-Vinyl-anthrachinon (XII) am günstigsten thermisch in Dimethylsulfoxid durchzuführen ist. Es wurde daher auf diese Weise folgende Reihe (Tab.1) von Harzen dargestellt, die eine abgestuft unterschiedliche Vernetzung und einen ebenfalls abgestuften Gehalt an Redoxmonomeren enthält; ferner wurde ein vergleichbares Schwammpolymeres synthetisiert.

Tabelle 1: Die Zusammensetzung der Poly(2-vinyl-anthrachinon)-Harze

Harz Nr.	Molverhältnis von XII zur Summe der Komonomeren	Mol-% DVB
1	1 : 10 (Schwamm)	12.5
2	1 : 10	12.5
3	1 : 3	6.0
4	1 : 2	6.0
5	1 : 1	8.0
6	1 : 1	6.0
7	1 : 1	4.0

Die Werte beziehen sich auf den Polymerisationsansatz

Bei allen nun folgenden Operationen wurden die 7 Harze vollständig gleich behandelt, so daß sie untereinander vergleichbar blieben. Zunächst wurden erst einmal die grob zerkleinerten, rohen Polymerisate erschöpfend mit Methanol heiß extrahiert, anschließend i.Vak. getrocknet, darauf gebrochen und versiebt.

In orientierenden Versuchen war zuvor die Sulfonierung der Polymeren untersucht worden, und zwar mittels konz. Schwefelsäure an in Dichloräthan gequollenen Proben bei 50° und 100° sowie unter Zusatz von Ag⁺, mit Chlorsulfonsäure bei 65 -

70°(43) und mit Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur an in Dichloräthan vorgequollenen Proben(44). Dabei hatte die zuletzt genannte Methode die besten Ergebnisse gezeigt. Die Fraktion 0.1 - 0.5 mm der Harze Nr. 1 - 7 wurde deshalb auf diese Art zunächst chlorsulfoniert und anschließend mit 60° warmem Wasser verseift. Man versiebte erneut und wählte die Fraktion 0.2 - 0.5 mm aus. Die Harze wurden hierauf 4 Redoxcyclen unterworfen, d.h. sie wurden 4mal abwechselnd reduziert und oxydiert. Abschließend erfolgte eine nochmalige Aussiebung mit nachfolgender Schwermetallentfernung mittels halbkonzentrierter Salzsäure(45). Nach dem Neutralwaschen standen die Harze dann zu Meßzwecken zur Verfügung.

5.3 Austauschkapazität und Redoxkapazität

Als Folge der Sulfonierung besitzen die dargestellten Redoxharze ionenaustauschende Eigenschaften, deren Maß die sog. Austauschkapazität, gemessen in Milliäquivalenten pro Gramm trockenes Harz, ist. Sie wurde hier durch Neutralsalzspaltung mittels 2n KCl an der oxydierten Form der Harze bestimmt. Die gefundenen Werte sind in Tab.2 zusammengefaßt. Das Maß für die Redoxeigenschaft eines Harzes stellt seine Redoxkapazität(3) dar, die die Redoxäquivalente pro Gramm trocknes Harz angibt. Sie wurde hier an den zuvor mit Natriumborhydrid in 1n KOH reduzierten Proben durch Oxydation dieser mit Fe(III)sulfat und permanganometrische Titration des gebildeten Fe^{2+} bestimmt. Die Werte sind ebenfalls in Tab.2 angegeben.

Tabelle 2: Austausch- und Redoxkapazitäten der sulfonierten Poly(2-vinylanthrachinon)-Harze

Harz Nr.	Austauschkapazität (mÄq/g)		Redoxkapazität (mÄq/g)	
	Ber. ^{x)}	Gef.	Ber. ^{x)}	Gef.
1	4.679	4.375	0.936	1.26
2	4.679	4.491	0.936	1.01
3	3.761	3.563	2.507	2.60
4	3.276	3.080	3.275	3.24
5	2.370	2.021	4.740	4.76
6	2.370	2.042	4.740	4.64
7	2.370	2.084	4.740	4.46

^{x)} Berechnet aufgrund des Monomerenverhältnisses im Polymerisationsansatz u. totaler Monosulfonierung der Benzoleinheiten

Wie man erkennt, liegen die gefundenen Redoxkapazitäten nahe bei und höher als die berechneten. Das läßt sich nur so erklären, daß das 2-Vinyl-anthrachinon schneller als die Komonomeren polymerisiert. Es erfolgt demnach bei der Polymerisation eine Verschiebung des Monomerenanfangsverhältnisses. Besonders deutlich tritt diese Tatsache beim Schwammpolymeren in Erscheinung. Berechnet man auf der Grundlage der gefundenen Redoxkapazitäten die theoretisch möglichen Austauschkapazitäten, so ergeben sich für die Harze Nr. 1 - 3 die Werte 4.479 , 4.633 und 3.712 mÄq/g. Gefunden wurden hiervon 97.6% , 96.9% und 95.9%. Für die restlichen vier Harze gelten die Werte in Tab.2, woraus die Umsätze sich zu 94.0% , 85.3% , 86.2% und 87.9% berechnen. Der Sulfonierungsgrad ist also deutlich vom Anthrachinonanteil im Harz abhängig, und zwar verringert er sich bei steigendem Gehalt an Anthrachinon im Polymeren. Diese Abstufung hat ihre Ursache in dem unterschiedlichen Quellverhalten der Harze bei der Chlorsulfonierung: die Harze mit hoher Redoxkapazität quellen weniger stark, so daß bei gleicher Sulfonierungszeit bei ihnen ein geringerer Umsatz erfolgt.

Die Bestimmung der Redoxkapazität ist im vorliegenden Fall bedeutend schwieriger und ungenauer durchzuführen als die der Austauschkapazität. Dies liegt zunächst an der außerordentlich hohen Sauerstoffempfindlichkeit des untersuchten Systems. Bedeutend verringert wird aber ferner die Genauigkeit durch die geringe Geschwindigkeit, mit der die Oxydation erfolgt. Während der Ionenaustausch innerhalb einer Stunde bei dynamischem Arbeiten (ständig erneuerte Austauschflüssigkeit) vollständig beendet ist, dauert die quantitative Oxydation etwa 1000mal länger, so daß das dynamische Verfahren hier nicht anwendbar ist. Die Bestimmung der Redoxkapazität erfolgte daher statisch, d.h. es wurde nur von Zeit zu Zeit das Oxydationsmittel erneuert, und zwar über einen Gesamtzeitraum von 60 Tagen. Für den praktischen Einsatz der Harze ist diese langsame Gleichgewichtseinstellung nicht so stark von Bedeutung, da eine Oxydation zu 70 - 80% in dem Zeitraum erfolgt, der für den Ionenaustausch nötig ist; die geringe Reaktionsgeschwindigkeit läuft also auf eine Kapazi-

tätserniedrigung hinaus. Ebenfalls befriedigend ist die chemische Beständigkeit, zumindest gegen $0.05n \text{ Fe}^{3+}$, da die Reproduzierbarkeit der Kapazitätswerte gut ist, berücksichtigt man die Schwierigkeiten, mit der sie meßbar sind. Es erfolgt aber auch bei diesen Harzen ein Abbau, der vermutlich durch Wasserstoffperoxid bewirkt wird, das nachgewiesenmaßen bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf das Harz entsteht. Wie an Ionenaustauschern gefunden wurde(46,47), greift die Oxydation durch H_2O_2 die tertiären C-Atome der Verknüpfungsstellen bevorzugt an, so daß die Vernetzung zurückgeht, wobei im Extremfall eine vollständige Auflösung des Harzes erfolgt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch hier gemacht. Nach jeder Oxydation lösten sich bei der Reduktion im Alkalischen geringe Mengen aus dem Harz, die deutlich an ihrer roten Farbe zu erkennen waren.

5.4 Die Quellung

Die Ursache für die überaus langsame Gleichgewichtseinstellung bei der Oxydation liegt wahrscheinlich im Quellverhalten der Harze begründet. Die vollständige Reduktion im Alkalischen mit Natriumborhydrid oder Natriumdithionit erfolgt nämlich innerhalb von 48-Stunden unter Volumenvergrößerung, deren Ausmaß vom Vernetzungsgrad abhängig ist. Beim Ansäuern auf $\text{pH}=0$ schrumpft das Harz und sein Volumen verringert sich mit fortschreitender Oxydation noch weiter. Da dieser Prozeß natürlich von außen nach innen verläuft, wird die Diffusion des Oxydationsmittels immer stärker erschwert, zumal bei der Oxydation eine hydrophobe Substanz entsteht. Das vollständig oxydierte Harz besitzt wie die Kationenaustauscher auf Polystyrolbasis das größte Volumen in der H^+ Form bei $\text{pH} \approx 7$ (48).

Um das unterschiedliche Verhalten der Harze bei der Oxydation besser zu verstehen, wurden Quellungsmessungen durchgeführt. Es wurde hierzu mittels der Zentrifugenmethode von PEPPER et al.(49) die Wasseraufnahme der vollständig oxydierten Harze bestimmt. In der Tab.3 sind die erhaltenen Meßergebnisse zusammen mit den pyknometrisch bestimmten

Dichten der Harze für die total gequollene Form angegeben. Da die Harze eine verschiedene Zusammensetzung besitzen, wurden die Werte auf jeweils ein Äquivalent bezogen, wodurch man zu den besser vergleichbaren Austauschäquivalent- bzw. Redoxäquivalentvolumina (ml gequollenes Harz pro Äquivalent) gelangt. Deutlich erkennbar wird jetzt die porige Struktur des Harzes Nr. 1: es besitzt ein um 44% größeres Austauschvolumen als das vergleichbare Harz Nr. 2, während seine Austauschkapazität nur 2.6% kleiner ist. Ebenso klar kommt die durch die unterschiedliche Vernetzung bewirkte Abstufung der Quellung bei den Harzen Nr. 5, 6 und 7 zum Ausdruck, die wegen ihrer nahezu gleichen Austauschkapazitäten gut miteinander vergleichbar sind.

Tabelle 3: Die Quellungseigenschaften der sulfonierten Poly-(2-vinylanthrachinon)- Harze

Harz Nr.	Quellung ^{x)} (g Wasser/ g tr. Harz)	Spezif. Gewicht (g tr. Harz/ml)	Spezif. Volumen (ml/g tr. Harz)	Austausch- Äquivalent- volumen (ml/mÄq)	Redox-Äqui- valent- volumen (ml/mÄq)
1 oxyd.	3.55	0.243	4.12	0.941	3.27
2 "	2.34	0.340	2.94	0.655	2.91
3 "	4.26	0.206	4.85	1.36	1.87
4 "	3.50	0.237	4.22	1.37	1.30
5 "	1.46	0.471	2.13	1.05	0.446
6 "	1.90	0.390	2.56	1.26	0.553
7 "	2.78	0.289	3.46	1.66	0.775
5 red.	2.25	0.308	3.25	1.61	0.68
7 "	3.81	0.225	4.45	2.14	1.00

x) Gleichgewichtslösung: 0.5n H₂SO₄

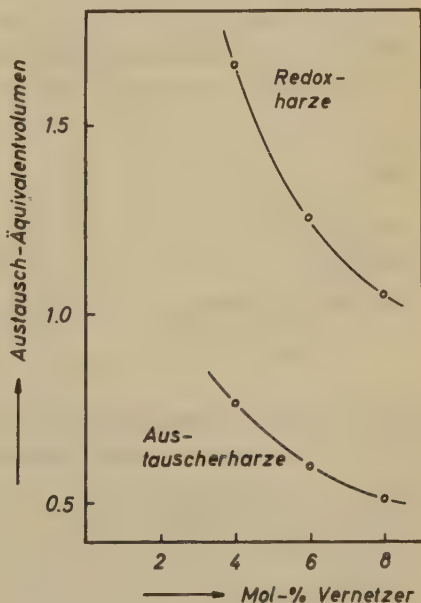
In der Abb.1 sind die Austauschäquivalentvolumina der Harze Nr. 5, 6 und 7 als Funktion der Vernetzung aufgetragen. Zu Vergleichszwecken sind ferner in sie die Literaturwerte(50) von total monosulfonierten Styrolkationenaustauschern mit entsprechendem Vernetzungsgrad eingefügt. Wie man erkennt, sind die an den Redoxharzen gemessenen Austauschäquivalentvolumina bei gleicher Vernetzung dem absoluten Betrage nach um mehr als 100% größer. Vermutlich beruht dies zu einem

Teil auf dem toten Volumen infolge der Verdünnung durch das Chinon, zum anderen Teil auf einem erhöhten Gehalt an "freiem Wasser" als Folge der verringerten Gesamtkapazität, die eine größere osmotische Verdünnung der Festionen bei gleicher Vernetzung zuläßt. Betrachtet man innerhalb eines Harz-typs dagegen das Verhältnis der Austauschäquivalentvolumina bei verschiedenem Vernetzungsgrad, so zeigt sich, daß das für die Redoxharze mit dem der Styrolaustauscher gut übereinstimmt. Hieraus muß man den Schluß ziehen, daß die Redoxharze eine den der normalen Styrolkationenaustauscher ähnliche Struktur besitzen, man darf also annehmen, daß sie relativ homogen aufgebaut sind(51).

Abb. 1:

Die Abhängigkeit des Austausch-Äquivalentvolumens von der Vernetzung

[Werte der Austauscherharze aus(50)]



Ferner besteht auch an diesen Harzen die von PEPPER et al. (49) an Styrolaustauschern aufgefundene lineare Beziehung zwischen dem Wassergehalt $W^0_{H^+}$ (g Wasser pro g tr. Harz) und dem Volumen der spezifischen Austauschermenge $V^0_{H^+}$

(cm^3 gequollenes Harz pro g tr. Harz). Die Wertepaare der Harze Nr. 5, 6 und 7 liegen auf einer Geraden, die die Gleichung $V_{H+}^0 = 1.00 W_{H+}^0 + 0.67$ besitzt (Abb. 2). Der Wert $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ stellt das spezifische Matrixvolumen, sein Kehrwert die spezifische Matrixdichte dar, die hier 1.49 g/cm^3 beträgt. Sie ist somit nur wenig geringer als die von total monosulfonylierten Styrolaustauschern, die die Dichte $\frac{1}{0.67} = 1.58 \text{ g/cm}^3$ besitzen. Aus dem geschilderten Verhalten der Harze muß man den Schluß ziehen, daß das Anthrachinon als inertes Verdünnungsmittel der Matrix wirkt.

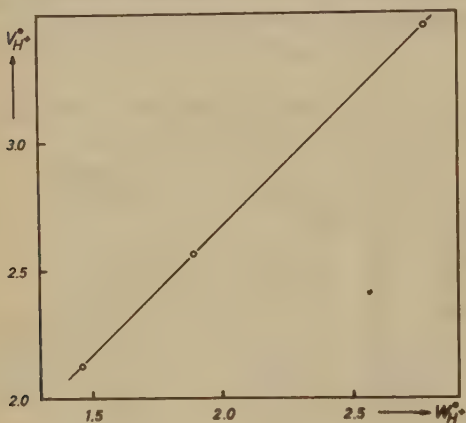


Abb. 2:

Das Volumen der spezifischen Austauschermenge V_{H+}^0 als Funktion des Wassergehaltes W_{H+}^0 bei den sulfonierten Poly(2-vinylanthrachinon)-Harzen

Komplizierter sind die Quellungsverhältnisse, wenn die Harze in der reduzierten Form vorliegen, so daß zwei hydrophile Komponenten vorhanden sind, nämlich die Sulfonsäuregruppierung und die Hydrochinongruppierung. Wegen der extremen Sauerstoffempfindlichkeit der Harze und der dadurch bewirkten Ungenauigkeit der Bestimmung - es erfolgte schon während der Messung starke Oxydation - wurden nur zwei Harze vermessen. Die Werte vermitteln immerhin einen Eindruck, in welchem Ausmaß die Verstärkung des Quellvorgangs in der reduzierten Form eintritt.

5.5 Potentiometrische Titration

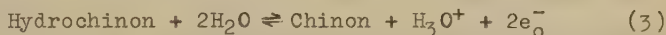
Ein reversibles, vollständig in der wäßrigen Phase vorliegendes Redoxsystem



besitzt bei konstanter Temperatur die Gleichgewichts-Galvanispannung (Einzelpotential)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2)$$

und wird charakterisiert durch das Standardpotential ε_0 (52). Da die Einzelpotentiale prinzipiell nicht meßbar sind, wurden die Standard-Bezugs-EMK-Werte E_{O_h} (Normalpotential, Standardpotential) eingeführt, die durch Kombination der unbekannten Halbzelle mit der Normal-Wasserstoffelektrode experimentell zugänglich sind (53). Organische, reversible Redoxsysteme vom Typ



zeigen, sofern man eine mögliche Dissoziation, Semichinonbildung und Komplexbildung außer Betracht läßt, das Einzelpotential

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Chinon}}}{a_{\text{Hydrochinon}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \quad (4)$$

das durch Kombination mit der Wasserstoffelektrode oder einer anderen Bezugsselektrode meßbar wird.

Für Redoxharze mit Chinon als Redoxkomponente gilt derselbe Ausdruck (4), sofern folgende zusätzliche Bedingungen erfüllt sind: die identischen Chinonsysteme müssen völlig unabhängig voneinander und in der Art des Monomeren reagieren und der pH-Wert innerhalb des Harzes (der Gelphase) muß gleich sein. Sind dagegen im Polymeren die Chinonsysteme so eng benachbart, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, so wird das Standardpotential ε_0 vom Verhältnis $a_{\text{Chinon}}/a_{\text{Hydrochinon}}$ abhängig (24). Vom elektrochemischen Standpunkt aus ist es dagegen gleichgültig, ob das Harz selbst an den Elektroden potentialbestimmend ist (gelöstes

Redoxpolymeres) oder das Potential über einen Potentialvermittler (Mediator) bestimmt wird.

Die experimentelle Bestimmung von Redoxpotentialen an Harzen ist bisher nach drei Methoden durchgeführt worden:

1. Wie bei monomeren Chinonen wurde die oxydierte Form des Harzes reduktiv bzw. die reduzierte Form oxydativ potentiometrisch titriert(2,3); der Potentialwert bei 50% Umsatz wurde nach entsprechender pH-Korrektur mit Redoxnormalpotential bezeichnet.
2. Eine größere Anzahl gleicher, genau gemessener, reduzierter Harzproben wurde mit steigenden Mengen eines Oxydationsmittels versetzt, equilibriert und das Potential der Lösungen gemessen. Aus der bekannten Redoxkapazität und der Menge des aufgegebenen Oxydationsmittels sowie der gemessenen EMK-Werte wurde eine Titrationskurve konstruiert und aus ihr das Redoxnormalpotential nach einer pH-Korrektur entnommen(54,55).

3. Vor kurzem wurde ein Harz polarographisch untersucht(55). Sämtliche bisher vermessenen Redoxharze zeigten von denen der jeweilig vergleichbaren monomeren Chinonen abweichende Titrationskurven. Sie waren stets mehr oder weniger steil verlaufend, d.h. die Harze besaßen erhöhte Indexpotentiale. Noch auffälliger war aber die jeweilige Erhöhung des Redoxnormalpotentials, die teilweise mehrere 100 mV betrug. Aber neben dieser Verschiedenheit hatten die Redoxharze eines gemeinsam: sie enthielten mindestens zwei Redoxsysteme. Bei den Polymerisationsharzen wurde die Uneinheitlichkeit durch die nachträgliche Sulfonierung herbeigeführt, bei den vermessenen Kondensationsharzen lag sie schon in der Synthese begründet. Wie CASSIDY et al.(9) bei der Titration eines Gemisches aus Hydrochinon und Äthylhydrochinon fanden, ist die Ausbildung getrennter Stufen bei einem Unterschied der E_{oh} -Werte von 60 mV schon so geringfügig, daß sie beinahe in die Grenze der Meßgenauigkeit fallen, wodurch ein sehr steiler Verlauf der Kurve vorgetäuscht wird. Diese Überlagerungerscheinungen dürften auch der Grund für die steilen Titrationskurven der Redoxharze sein, denn viel weniger wahrscheinlich ist die Bildung größerer Semichinonkonzentrationen(56), die in gleicher Weise wirken würden. Die erhöhten Normal-

potentiale wurden durch eine Stabilisierung des Hydrochions durch van der Waalsche Kräfte, Wasserstoffbrücken- oder Komplexbildung zu erklären versucht(25b). Die inzwischen durchgeführten Untersuchungen an Modellsubstanzen für Redoxharze(57,55) ergaben keine Anhaltspunkte für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und das Auftreten von größeren Semichinonkonzentrationen. Die genauer analysierten Titrationskurven der Bis-(dihydroxybenzyl)phenole ließen sich aufgrund der nur schwach erhöhten Indexpotentiale so deuten, daß die Reaktion in zwei bivalenten Schritten abläuft, deren Einzelpotentiale sich etwa um 20 mV unterscheiden. Über die Struktur der beim ersten Schritt entstehenden Verbindung läßt sich allerdings bisher noch nichts Genaues aussagen. Abweichungen vom normalen Verhalten traten aber auf, wenn die Redoxkomponenten direkt oder nur über eine Methylenbrücke miteinander verbunden waren. Diese Verbindungen zeigten eine den Kondensationsharzen ähnliche Titrationskurve.

Die Ermittlung der Titrationskurve erfolgte bei den dargestellten Anthrachinonharzen mittels potentiometrischer Titration. In einer Spezialapparatur wurden die mit Natriumborhydrid reduzierten Proben in 0.1n H_2SO_4 und 0.2n K_2SO_4 mit Ce^{4+} titriert, wobei als Potentialvermittler Anthrachinon-2-sulfonsäure diente. Die Einstellzeit betrug je nach Harzart und Oxydationsgrad 1 - 16 Tage. Auch dann war noch kein Gleichgewichtspotential erreicht, doch die Änderung betrug ≤ 2 mV je Tag. Naturgemäß war der Endpunkt der Titration unter diesen Bedingungen nicht gut zu erkennen. Die gleichbleibende Arbeitstechnik ergab jedoch eine gute Reproduzierbarkeit. Mit einer größeren Ungenauigkeit sind allerdings die Indexpotentiale behaftet, da sie stark von der jeweiligen einzelnen Potentialendbestimmung abhängen. Die Ergebnisse sind in Tab.4 zusammengefaßt, eine typische Titrationskurve zeigt Abb.3. Die hier angegebenen Mittelpunktpotentiale stellen nach dem oben Gesagten scheinbare Redox-Standard-Bezugs-EMK-Werte dar, die durch Umrechnung mittels des einfachen Terms $\frac{RT}{F} \ln(H_3O^+) = - 59.23 \cdot pH(mV)$ auf $pH = 0^x)$ erhalten wurden. Man sieht, daß die Harze mit niedriger Kapazität, in denen also das Anthrachinon in großer Verdünnung

^{x)} durch Messung bei $p = 0$ überprüft.

vorliegt, übereinstimmend ein Mittelpunktspotential von etwa +178 mV besitzen, obwohl diese Harze verschieden dargestellt wurden. Das Harz Nr. 5 mit der höchsten Kapazität gab ein deutlich höheres Potential, auch scheint bei ihm die Potentialkurve etwas steiler zu verlaufen. Ohne Neutralsalzzusatz ergab die Messung beim Harz 5 eine kleine - allerdings innerhalb der Meßgenauigkeit liegende - Erniedrigung des Potentials.

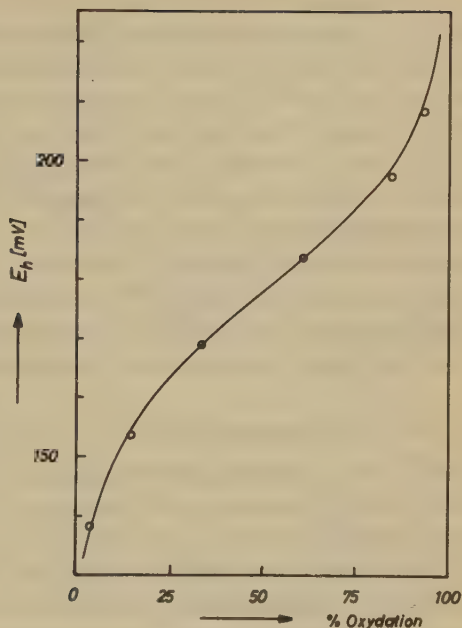
Tab.4: Scheinbare Standard-Redoxpotentiale und Indexpotentiale der sulfonierten Poly(2-vinylantrachinon)-Harze

Harz Nr.	Scheinbares Standard- Redoxpotential (25°C)	Indexpotential	
	$E_{oh} \text{ (mV)}$	$E_{50-25ox.} \text{ (mV)}$	$E_{75-50ox.} \text{ (mV)}$
1	179	17.5	18
1	177.5	14.3	14.5
2	178.25	16	16.3
2	178.5	14.5	14.8
5	191	18.5	18.5
5	192	23	22.5
5	189	22	20
(kein Neutralsalz)			

Die gemessenen Werte können in der bisher üblichen Weise nicht diskutiert werden, da ein vergleichbares, wasserlösliches, monomeres Anthrachinon nicht bekannt ist. Es muß aber festgestellt werden, daß die Titrationskurven im Falle der Harze mit niedriger Kapazität denen monomerer Chinone, also normaler bivalenter Redoxsysteme, außerordentlich ähnlich sind. Wenn überhaupt sog. Polymeren-Effekte in diesem Fall existieren, so sind sie so gering, daß sie in die Meßgenauigkeit fallen. Auch vom theoretischen Standpunkt aus wäre hier ein Effekt kaum zu erwarten. Die Redoxsysteme sind in den Harzen Nr. 1 und Nr. 2 im Mittel untereinander durch 8 - 10 Styroleinheiten getrennt, so daß sie als fast völlig gleichartig in bezug auf ihren Substituenten, das ist die Polymerenkette in der Nähe der Verknüpfungsstelle, und als Folge ihres großen gegenseitigen Abstandes als völlig unabhängig voneinander angesehen werden müssen. Durch einen endlichen Prozent-

Abb.3:

Titrationsskurve des
Harzes Nr. 1



satz von Kopf-an-Kopf-Verknüpfungen wird die nicht völlige Substituentengleichartigkeit hervorgerufen. Erheblich anders sind die Verhältnisse bei dem Harz Nr. 5, das aus 1 Mol Vinylanthrachinon (A) und 1 Mol Komonomeres (B) aufgebaut ist. Da es unwahrscheinlich ist, daß bei der Polymerisation ein einheitliches Polymerisat vom Typ ...ABABAB... entstand, hat man hier nicht mehr ein in bezug auf das Redoxsystem völlig gleichartig aufgebautes Polymere. In ihm wird zwar der Typ ...AB... vorherrschen, doch sind gewiß Anteile des Typs ...BAAB... vorhanden, sowie durch Kopf-an-Kopf-Polymerisation entstandene Modifikationen dieser Typen. Ferner muß berücksichtigt werden, daß das Harz einen erheblichen Anteil unsulfonierter Komonomerer enthält. Das bedeutet aber, daß das Harz mehrere, vorwiegend aber zwei Redoxsysteme enthält und diese in unterschiedlicher Konzentration. Die Form der Titrationsskurve wird daher durch den - wahrscheinlich relativ kleinen - Redoxnormalpotentialunterschied

sowie dem Konzentrationsverhältnis der beiden Typen bestimmt. Zu erwarten war daher für ein Harz vom Typ 1:1 im Vergleich zum Typ 1:10 ein steilerer Verlauf der Titrationskurve und ein verändertes Mittelpunktspotential. Über die Richtung dieser Potentialänderung kann nur für ein konkretes Beispiel etwas vorhergesagt werden; die Diskussion hierzu erfolgt für die dargestellten Harze im nächsten Kapitel. Zusammenfassend ergibt sich, daß für die Untersuchung von Polymereneffekten bezüglich des Redoxnormalpotentials an Redoxpolymeren solche Polymere am besten geeignet erscheinen, die das Redoxsystem in großer, gleichmäßiger Verdünnung enthalten und vollständig einheitlich aufgebaut sind.

5.6 Die Korrelation von E_{Oh} mit $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$

Im Abschnitt 5.5 wurde darauf hingewiesen, daß die E_{Oh} -Werte der Harze zu denen monomerer Anthrachinone nicht in Beziehung gesetzt werden konnten, da es keine geeigneten wasserlöslichen Substanzen gibt. Wie M.-L. JOSSEN et al. (58) gezeigt haben, besteht zwischen der Carbonyl-Valenzschwingung und dem Redoxpotential von Chinonen ein gewisser Zusammenhang. Dies beruht darauf, daß beide Eigenschaften überwiegend und in gleicher Weise durch die induktiven Effekte der Substituenten beeinflußt werden. Es wurden deshalb eine Reihe von Anthrachinonen in Eisessig-Wasser (1:1) vermessen und ihre C=O-Banden in KBr bestimmt. In der Abb. 4 sieht man deutlich, daß auch hier diese Beziehung gilt. Auffällig ist, daß die Vinylgruppe in 1-Stellung das Redoxpotential um 29 mV senkt, was in voller Übereinstimmung mit dem Befund am Benzochinon steht (9), während die Vinylgruppe in 2-Stellung das Potential des Anthrachinons um 13 mV anhebt. Ferner erkennt man in Abb. 4, daß offenbar die Beziehung $E_{\text{Oh}} - \bar{\nu}_{\text{C=O}} = 0$ für wasserlösliche Anthrachinone, die natürlich eine völlig andere Solvation besitzen, nicht gilt. Geht man aber zu in Wasser gemessenen Werten über, so ordnen sich die für die Harze gefundenen und die der Literatur für die Anthrachinonsulfonstturen entnommenen Redoxpotentiale (59) in das Schema gut ein (Abb. 5).

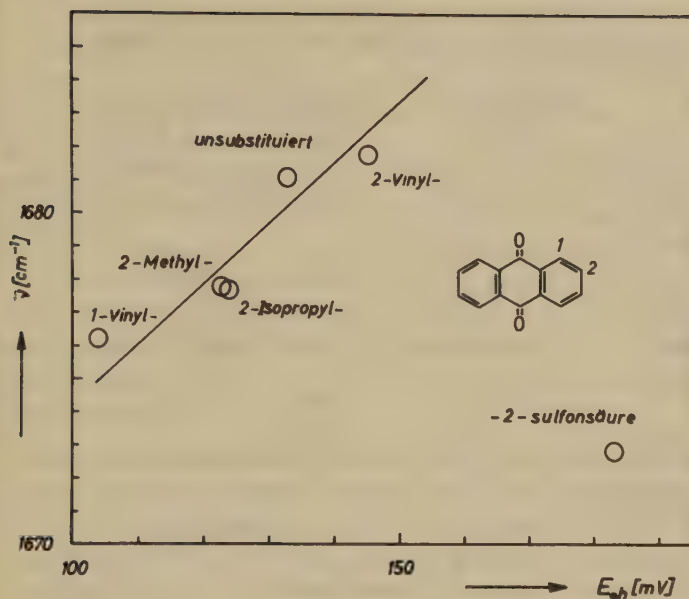


Abb.4: Die Beziehung zwischen der C=O-Valenzschwingung und dem Standard-Redoxpotential von Anthrachinonen (in Eisessig-Wasser gemessen)

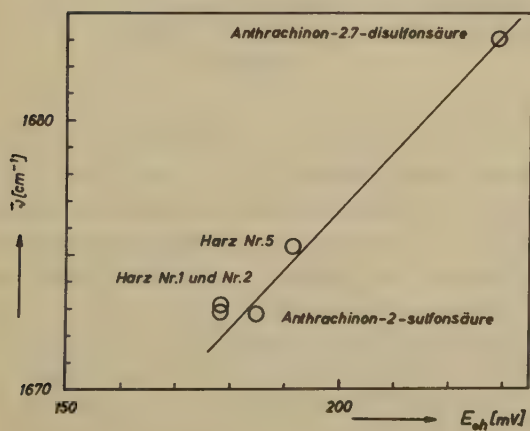


Abb.5: Die Beziehung zwischen der C=O-Valenzschwingung und dem Redoxpotential von Anthrachinonen u. sulfonierten Poly(2-vinyl-anthrachinon)-Harzen (in Wasser gemessen)

Tab.5: Die C=O-Valenzschwingung und das Standard-Redoxpotential von Anthrachinonen und Poly(2-vinylanthrachinonen)

Substanz	C=O-Frequenz (cm ⁻¹)	Standard-Redoxpotential E _{oh} (mV) bei 25°C
Anthrachinon-9.10	1681.1	133 (in HOAc-H ₂ O, 1:1)
2-Vinyl-anthra- chinon	1681.8	146 "
2-Methyl- "	1677.8	123 "
2-Isopropyl- anthrachinon	1677.7	124 "
1-Vinyl-anthra- chinon	1676.5	104 "
Anthrachinon-2- sulfonsäure, Na-Salz	1672.8	183 " 185 (in Wasser)
Anthrachinon-2.7- disulfonsäure, Di- Na-Salz	1683.0	229 (in Wasser)
Anthrachinon-1- sulfonsäure, K-Salz	1684.3 und 1672.5	und (Nebenbande)
Poly(2-vinylanthra- chinon)	1678.4	
Harz Nr. 1, nicht sulfoniert	1677.5	
Harz Nr. 5, nicht sulfoniert	1677.8	
Harz Nr. 1, K-Salz	1673.1	178 (in Wasser)
Harz Nr. 2, K-Salz	1672.8	178 "
Harz Nr. 5, K-Salz	1675.3	191.5 "

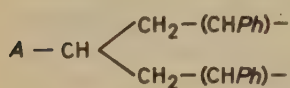
Wie die in der Tab.5 angegebenen Werte für die C=O-Valenzschwingung zeigen, liegen die Banden für das 2-Isopropyl-anthrachinon und das Poly(2-vinylanthrachinon) beieinander, so daß mit Recht die mit der Isopropylgruppe substituierten Verbindungen in erster Näherung zu Vergleichszwecken für die polymerisierten Verbindungen dienen können. Bezogen auf das reine Poly(2-vinylanthrachinon) bewirkt die Kopolymerisation mit Styrol - unabhängig von in dem hier untersuchten Molverhältnisbereich von 1:10 bis 1:1 - eine kleine Erniedrigung der Wellenzahl. Die sulfonierten Produkte zeigen dagegen dann eine weitere deutliche und jetzt von der Zusammensetzung des Kopolymerisats abhängige Verschiebung zu kleinen Werten. Den kleinsten Wert besitzt das Harz mit der größten Austauschkapazität.

Diese zuletzt genannten experimentellen Tatsachen bedürfen einer Erklärung. Nimmt man die von M.-L.JOSIEN aufgefundene und hier an einfachen Anthrachinonen voll bestätigte Beziehung zwischen E_{OH} und $\bar{\nu}_{C=O}$ als auch für polymere Systeme gültig an, so folgt für das nicht vermeßbare Poly(2-vinylanthrachinon) wegen seiner um 0.7 cm^{-1} größeren Wellenzahl ein gegenüber dem 2-Isopropyl-anthrachinon schwach erhöhtes Redoxpotential. Diese Differenz findet ihren Grund wohl in den unterschiedlichen induktiven Effekten (+I) der Substituenten:

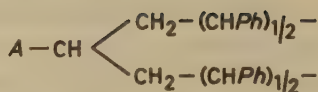


Die bei der Kopolymerisation mit Styrol beobachtete Verschiebung von $\bar{\nu}_{C=O}$ zu kleineren Wellenzahlen, was einem kleineren Redoxpotential gegenüber dem Poly(2-vinylanthrachinon) entspräche, beruht wahrscheinlich auf dem der Benzylgruppe entsprechenden + I- Effekt der α -Phenyl-äthyl-Gruppierung, der durch die Verzweigung leicht verstärkt ist. Diese Annahme erklärt auch, weshalb bei den unterschiedlichen Kopolymerisaten fast die gleiche Absorption gefunden wurde: die Substituenten des Anthrachinons unterscheiden sich erst in größerer Entfernung von diesem, wobei der Phenylrest selbst nur

einen schwachen Einfluß ausübt.



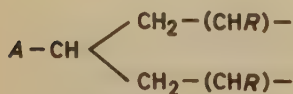
1 : n - Polymerisat
(n ≥ 2)



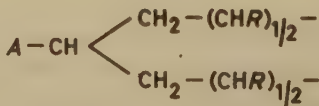
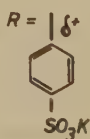
1 : 1 - Polymerisat

Komplizierter sind die Verhältnisse bei den Anthrachinonen mit Sulfonsäuregruppen. Entgegen der zu erwartenden Frequenzerhöhung infolge des -I - Effektes der SO_3^- -Gruppe, der zu der beobachteten Erhöhung des Redoxpotentials führt, wurde eine beträchtliche Frequenzabsenkung (-8.3 cm^{-1}) bei dem Na-Salz der Anthrachinon-2-sulfonsäure bezogen auf das unsubstituierte Anthrachinon gefunden. Einen leicht erhöhten Wert zeigt dagegen das Salz der Anthrachinon-2.7-disulfonsäure. Noch verwickelter ist das Spektrum des Anthrachinon-1-sulfonats, da hier die Carbonylbande deutlich in zwei Komponenten aufspaltet (1684.3 und 1672.5), während bei allen anderen hier untersuchten Anthrachinonen keine Feinstrukturen mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Eine theoretische Begründung für dieses abweichende Verhalten der Anthrachinonsulfonsäuren kann nicht gegeben werden.

Die an den sulfonierten Polymeren aufgefundenen Bandenverschiebungen können wieder als einfache Substituenteneffekte gedeutet werden. Die Polymeren können in folgender Weise formuliert werden:



1 : n - Polymerisat
(n ≥ 2)



1 : 1 - Polymerisat

Der -I- Effekt des Substituenten R bewirkt an seiner Verknüpfungsstelle mit der Kette eine schwach erhöhte Elektrodichte, die zu einer verstärkten Polarisierbarkeit des gesamten Alkylrestes des Anthrachinons A Anlaß gibt. Da diese

erhöhte Polarisierbarkeit die Chinongruppierung relativ stark beeinflusst, ist auch erklärlich, weshalb sich erst jetzt - nach der Sulfonierung - die unterschiedliche Zusammensetzung der Polymeren bemerkbar macht. In den Harzen mit der Zusammensetzung 1:n ($n \geq 2$) können die Anthrachinonmoleküle als mit einem stärker polarisierbaren Alkylrest als in den 1:1-Harzen aufgefaßt werden, da in ihrem Fall noch die folgende CH_2 -Gruppe als mit zum Alkylrest gehörig betrachtet werden kann. Somit folgt aus dieser Deutung zwanglos das aufgefundene Verhalten der Harze, nämlich die Frequenzerniedrigung infolge der Sulfonierung, wobei die Harze mit höherem Komonomerenanteil die größere Verschiebung und das tiefere Redoxpotential aufweisen.

Abschließend sei noch einmal auf Abb.5 verwiesen. Wie M.-L. JOSIEN et al.(58) schon angaben, beruht die Beziehung $E_{\text{Oh}} - \sqrt{C=O}$ auf dem gleichsinnig wirkenden Einfluß der induktiven Effekte bei Chinonen auf das Standard-Redoxpotential und der $C=O$ -Valenzschwingung. Solange diese Ursache als überwiegend erkannt wird, darf auch mit einer gewissen Berechtigung von ihr Gebrauch gemacht werden. Im Falle der Anthrachinonsulfonsäuren ist eine befriedigende Erklärung noch nicht gefunden worden, so daß die in Abb.5 angegebene Korrelation noch mit gewissen Vorbehalten zu betrachten ist.

5.7 Reaktionsgeschwindigkeiten

Für den praktischen Einsatz von Redoxharzen muß neben einer guten Kapazität auch eine vernünftige Reaktionsgeschwindigkeit gefordert werden. Die hier beschriebenen neuen Harze zeigen diese, sofern man nicht ihre totale Kapazität - einen Gleichgewichtswert - sondern nur 70 - 80% von ihr ausnutzt. Um die Umsetzungsgeschwindigkeit eines Redoxharzes bestimmenden Faktoren näher zu untersuchen, wurden die Harze in einer der MANECKE'schen(3) ähnlichen Methode untersucht.

Die Anthrachinonharze sind nach der Lage ihres Redoxpotentials nur als Reduktionsmittel einsetzbar, weshalb ausschließlich ihre Oxydationsgeschwindigkeit bestimmt wurde. Jeweils genau 0.50 mÄq der verschiedenen, total reduzierten Harze wurden hierzu in 100 ml 0.5n H_2SO_4 mit 0.05 mÄq Ce^{4+}

versetzt und das Gleichgewicht abgewartet. Zu den so vorbehandelten Harzen gab man nun erneut 0.05 mÄq Ce^{4+} und verfolgte potentiometrisch die Reduktion. Wurde, wie in den meisten Fällen, in Gegenwart eines Potentialvermittlers gearbeitet, so setzte man vor der zweiten Oxydationsmittelzugabe $0.002 \text{ mÄq Anthrachinon-2-sulfonsäure}$ zu. In der Abb.6 stellt die Kurve 1 die Geschwindigkeit des Harzes Nr. 1 ohne Mediator, die Kurve 2 die des gleichen Harzes mit Mediator dar. Man sieht, daß der Einfluß erst jenseits von 1300 mV meßbar wird, d.h. aber an einem Punkt, wo schon mehr als 99% des Ce^{4+} reduziert worden sind. Besonders markant wird der Einfluß des Mediators ab 800 mV . Hier beträgt die Ce^{4+} -Konzentration nur noch etwa 10^{-14} . So ist es verständlich, daß bei weiter fortschreitender Reduktion der Mediator an den Elektroden allein potentialbestimmend wird. Bei allen Harzen wurde diese Potentialstufe nämlich nahezu an der gleichen tiefen Stelle gefunden (Tab.6), woraus der Schluß gezogen wird, daß es sich tatsächlich um ein kinetisches Problem an den Elektroden handelt. In der Tab.6 sind ferner die Zeiten angegeben, die jeweils bis zum Abfall des Potentials auf

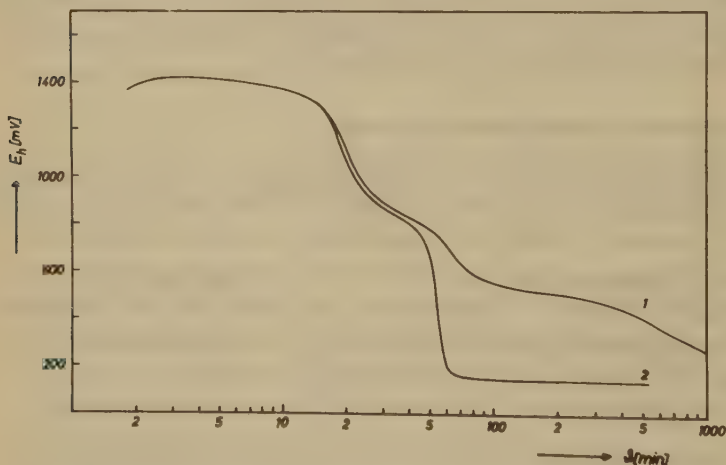


Abb.6: Geschwindigkeit der Reduktion einer Ce^{4+} -Lösung durch das Harz Nr. 1.
Kurve 1: ohne Potentialvermittler;
Kurve 2: mit Potentialvermittler.

1300 bzw. 1000 mV verstrichen. Betrachtet man diese nun im Zusammenhang mit den Redoxäquivalentvolumina, die zwar an der oxydierten Form der Harze bestimmt wurden, deren Verhältnisse untereinander jedoch für die reduzierte Form nur wenig anders sein dürften, so erkennt man deutlich zwei Besonderheiten (Abb.7): bei den Harzen mit mittlerer und niedriger Kapazität hängt die Geschwindigkeit nur wenig von der Vernetzung, aber stärker von dem Redoxäquivalentvolumen ab. Bei den Harzen mit hoher Kapazität dagegen macht sich der Vernetzungsgrad außerordentlich stark bemerkbar, während die Redoxäquivalentvolumina naturgemäß weniger stark verschieden sind. Zusammenfassend muß man feststellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Harze nicht allein durch die Porenweite, d.h. den Vernetzungsgrad, sondern ebenso stark auch von ihrem Quellungs Zustand bestimmt wird. Da die Ergebnisse jedoch mit Ce^{4+} erhalten wurden, ist es durchaus möglich, daß sich der Einfluß der Vernetzung bei anderen Ionen oder Molekeln in nicht demselben Maß bemerkbar macht. Es sei ferner noch darauf hingewiesen, daß das Harz mit Schwammstruktur, Harz Nr.1, etwas schneller reagiert als das vergleichbare Harz Nr. 2.

Tab.6: Die Zeiten für den Potentialabfall einer $4 \cdot 10^{-4}n$ Ce^{4+}/Ce^{3+} -Lösung durch die sulfonierten Poly-(2-vinylanthrachinon)-Harze

Harz Nr.	Redox- kapazität (mÄq/g)	Potential des 2. Wendepunktes (mV)	Zeit (min) ^{x)}	
			1300mV	1000mV
1	1.26	850	15.2	22
2	1.01	850	18.5	26.25
3	2.60	810	26	38.5
4	3.24	820	39	55.5
5	4.76	800	170	218
6	4.64	800	80.5	108
7	4.46	820	33.5	45

x) Alle Messungen in Gegenwart von Anthrachinon-2-sulfonsäure

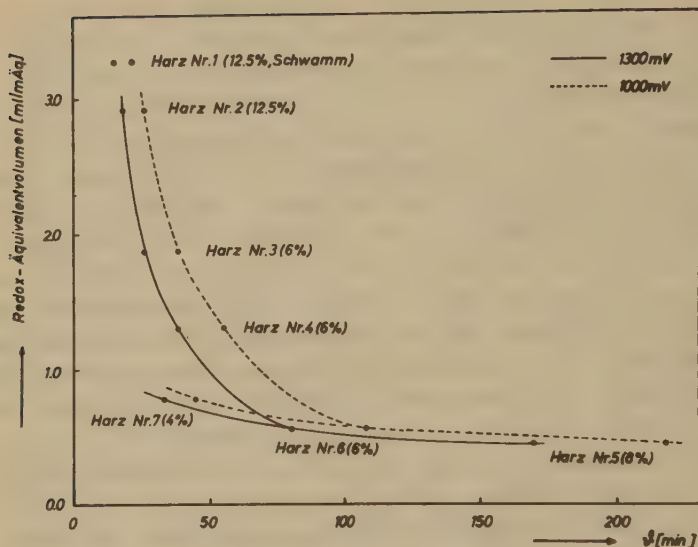


Abb. 7: Die Beziehung zwischen dem Redox-Äquivalentvolumen und der Reaktionsgeschwindigkeit bei sulfonierten Poly(2-vinylanthrachinon)-Harzen

Die hier mitgeteilten und mit Reaktionsgeschwindigkeit bezeichneten Werte sind reine Relativwerte für einen zeitabhängigen Vorgang; sie haben nichts gemein mit denen der allgemeinen physikalischen Bedeutung. Die Ermittlung absoluter Geschwindigkeitswerte, also der Diffusionskonstanten des Oxydationsmittels im Harz, war hier nicht vorgesehen, da schon die einfachste Voraussetzung, eine einwandfrei geometrisch definierte Form des Harzes, nicht gegeben war. Messungen der Diffusionskoeffizienten an Redoxharzen sind zwar auch an körnigen Kondensaten durchgeführt worden (54, 60), doch werden zur Auswertung der Versuchsergebnisse große Vereinfachungen nötig, so daß die errechneten Koeffizienten lediglich Näherungswerte darstellen.

5.8 Darstellung und Untersuchung von Redoxharzen auf der Basis von 1-Vinyl-anthrachinon-(9.10)

Im Kapitel 4.3 war gezeigt worden, daß das 1-Vinyl-anthra-

chinon (XXI) in konzentrierten Lösungen kopolymerisierbar ist. Da es wünschenswert erschien, die an den Polymeren mit 2-Vinyl-anthrachinon (XII) erhaltenen Ergebnisse auf eine mögliche allgemeine Gültigkeit zu überprüfen, wurde ein dem Harz Nr.2 entsprechendes Polymeres mit XXI hergestellt. Dabei zeigte sich, daß unter diesen Reaktionsbedingungen ein beträchtlicher Teil des 1-Vinyl-anthrachinons homopolymerisierte. Das deshalb sehr sorgfältig extrahierte Harz wurde ebenfalls chlorsulfoniert, anschließend verseift und völlig gleichartig konditioniert. Seine Austauschkapazität betrug 4.64 mÄq/g, die Redoxkapazität wurde zu 0.72 mÄq/g bestimmt. Berechnet man aus der gefundenen Redoxkapazität wieder die theoretisch mögliche Austauschkapazität, so erhält man den Wert 4.811 mÄq/g. Gefunden wurden hiervon 96.4%. Dieses Ergebnis steht mit dem am Harz Nr.2 erhaltenen (96.9%) in guter Übereinstimmung.

Ein Versuch zur potentiometrischen Titration des Harzes scheiterte an experimentellen Unzulänglichkeiten; er läßt aber eine Abschätzung des Redoxnormalpotentials auf $E_0 \leq +210$ mV zu. Somit zeigt sich, daß die Redoxpotentiale der Harze auf Vinylanthrachinonbasis tatsächlich in der Nähe monomerer Anthrachinone liegen. Eine Erhöhung der Potentiale, wie sie bei Kondensationsharzen gefunden wurde(25), konnte demnach hier nicht beobachtet werden.

In Übereinstimmung mit der Normalpotentialabschätzung sind auch die Befunde aus den IR-Spektren. Die Carbonyl-Bande des 1-Vinyl-anthrachinons liegt bei 1676.5 cm^{-1} . Bei der Polymerisation erfährt sie eine Verschiebung um 3.3 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen auf den Wert 1673.2 cm^{-1} , der wegen der unscharfen Bande nicht gut ausmeßbar war. Praktisch den gleichen Wert besitzt die Bande des oben beschriebenen, unsulfo-nierten Harzes (1673.4 cm^{-1}). Die bei den Poly(2-vinyl-anthrachinon)-Harzen aufgefundene schwache Verschiebung konnte hier also nicht beobachtet werden. Das 1-Äthyl-anthrachinon besitzt unerwarteterweise die kleinste Frequenz mit 1672.6 cm^{-1} ; bei den 2-Alkyl-anthrachinonen war ein mit dem für die unsulfo-nierten Kopolymeren identischer Wert gefunden worden. Eine Vermessung des sulfonierten Poly(1-vinylanthrachinon)-

Harzes konnte leider nicht vorgenommen werden, da bei diesem im Bereich um 6μ eine so starke und breite Absorption auftrat, so daß die C=O-Bande nicht mehr mit Sicherheit erkennbar war.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß sich die sulfonierten Kopolymeren auf der Basis der isomeren Vinyl-anthrachinone-9.10 außerordentlich ähnlich verhalten, wie auch die Theorie es erwarten läßt.

EXPERIMENTELLER TEIL

I N H A L T

1	Die Monomeren	
.1	Naphthochinone und Derivate	41
.2	Anthrachinone und Derivate	44
2	Orientierende Polymerisationsversuche	
.1	2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondiacetat	51
.2	2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon	51
.3	2-Vinyl-anthrachinon	
.31	homopolymerisate	52
.32	Unvernetzte Kopolymerisate	53
.33	Vernetzte Kopolymerisate	
.331	Polymerisation in verdünnten Lösungen	53
.332	Polymerisation in konzentrierten Lösungen	54
.333	Polymerisate mit Schwammstruktur	54
.4	2-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen	57
.5	1-Vinyl-anthrachinon	
.51	homopolymerisate	57
.52	Kopolymerisate	58
3	Redoxharze auf der Basis von 2-Vinyl-anthrachinon	
.1	Darstellung	58
.2	Kapazitätsbestimmungen	60
.3	Quellungsmessungen	61
.4	Potentiometrische Titration	62
.5	IR-Spektren	64
.6	Reaktionsgeschwindigkeiten	64
4	Redoxharze auf der Basis von 1-Vinyl-anthrachinon	65

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Sämtliche Infrarotspektren wurden von Proben im festen Zustand (KBr-Preßlinge) mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen Modell 237, der mit einem Polystyrolfilm geeicht worden war, aufgenommen.

1 Die Monomeren

1.1 Naphthochinone und Derivate

2-Methyl-3-(α -brom-äthyl)-naphthochinon(I)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift der Diplomarbeit(29).

Die HBr-Konzentration konnte auf 130 - 160 g pro 225 ml Eisessig gesenkt werden, ohne daß die Ausbeute sich änderte.

2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon(II)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift der Diplomarbeit(29).

Bei der Vergrößerung der Ansätze auf das Doppelte konnte die Reaktionszeit von 13 Min. nicht eingehalten werden. Infolge von ca. 20minütigem Erhitzen entstanden größere Mengen Öl und die Ausbeute betrug unter 20% d.Th.

Die Reinigung durch Umkristallisation aus Aceton bei tiefer Temperatur (Abkühlen mit flüssiger Luft) ist die schonendste. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 (Merck, Nr. 1097) erfolgt Zerstörung der Substanz; als Lösungsmittel wurden Petroläther-Benzol und Petroläther-Benzol-Aceton verwendet. Die Wasserdampfdestillation lieferte ein sehr reines Produkt, jedoch ist sie wegen der geringen Flüchtigkeit von II mit erheblichen Verlusten verbunden.

Das IR-Spektrum zeigte die Banden (cm^{-1}): $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1666 (breit, nicht scharf), $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C}, \text{Konjugation})$ 1623, $\bar{\nu}(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 992 und 949.

2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondiacetat(III)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift der Diplomarbeit(29).

Das IR-Spektrum zeigte die Banden (cm^{-1}): $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O} \text{ Ester})$ 1759, $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C}-\text{Konjugation})$ 1639 (unscharf), $\bar{\nu}(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 982 und 939. Die Bande bei 1639 cm^{-1} ist nicht charakteristisch; sie tritt auch beim 2-Methyl- und 2-Äthyl-naphthohydrochinondiacetat auf: 1643 und 1644 cm^{-1} .

Das 2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondibenzoat, dargestellt entsprechend der Vorschrift für das 2-Methyl-naphthohydrochinondibenzoat(31), ist weiß und besitzt den Schmp. 194 - 195°.

2-Methyl-3-(α -acetoxy-äthyl)-naphthochinon(IV)

35 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Natriumace-

tat wurden in 70 ml absol. Eisessig in einem mit Rückflußkühler und Thermometer ausgerüsteten 250 ml-Kolben heiß gelöst. Man hängte in einem Sieb aus V₂A-Stahl 4.0 g I in den Kolbenhals, setzte den Rückflußkühler wieder auf, erhitzte das erstarrte Reaktionsgemisch auf 125 - 135° und gab 13 ml trockenes Aceton zu. Unter Schütteln und Klopfen sowie starkem Heizen wurde die Substanz in Aceton g e l ö s t in 3 - 4 Min. in die Lösung gebracht, deren Temperatur bei 115 - 120° lag. Nach weiterem 2-4minütigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch in 1.75 l kaltes Wasser eingerührt und dieses 2mal mit Benzol extrahiert. Nach dem Neutralwaschen der Extrakte und Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Benzol bei 100 Torr abgezogen. Der Rückstand wurde aus Äther, dann aus Methanol umkristallisiert. Aus 39.0 g I wurden 15.3 g IV erhalten, d.s. 42% d.Th. Zur Analyse wurde eine Probe aus Methanol/Chloroform umkristallisiert; rein-gelbe Nadeln, Schmp. 95.0°.

C₁₅H₁₄O₄ (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46
 Gef. C 69.93 H 5.48

2-Äthyl-naphthalin(V)

Analog den Vorschriften für die drucklose WOLFF-KISHNER-Reduktion nach HUANG-MINLON(30) wurden 100 g 2-Acetyl-naphthalin, 112 g KOH, 750 ml Triäthylenglykol und 85 ml 80-proz. Hydrazinhydrat unter schwachem Erwärmen zur Lösung gebracht und hierauf 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde soweit abdestilliert, bis die Temperatur der Mischung auf 197 - 200° gestiegen war, wobei etwa 200 ml Destillat übergingen. Man erhitzte weitere 6 Stdn. am Rückfluß und gab darauf erneut 100 g 2-Acetyl-naphthalin, 20 g KOH, 200 ml Triäthylenglykol und 85 ml 80-proz. Hydrazinhydrat hinzu. Es wurde noch einmal wie beschrieben verfahren. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in 1.5 l Wasser eingegossen, das 2-Äthyl-naphthalin abgetrennt, mit Wasser gewaschen und die gesamte wäßrige Phase 3mal mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol wurde mit verd. H₂SO₄ neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit dem Äthyl-naphthalin vereinigt und an einer WIDMER-Spirale i. Vak. fraktioniert. Bei 123°/15 Torr gingen 167 g 2-Äthyl-naphthalin über, d.s. 91% d.Th.

2-(α-Brom-äthyl)-naphthochinon(VII)

Durch Chromsäureoxydation in Eisessig wurde nach FIESER et al.(31) aus V in 46-48-proz. Ausbeute 2-Äthyl-naphthochinon (VI) erhalten; Fp. 87 - 88°. 1.86 g VI, 1.78 g N-Brom-succinimid (NBS) und 25 - 50 mg Benzoylperoxid wurden in 30 ml absol. CCl₄ unter Vermeidung von Überhitzungen (Wasserbad) vorsichtig rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach 2 - 2 1/2 Stdn. war alles NBS umgesetzt. Es wurde heiß filtriert und sofort bei Zimmertemperatur i. Vak. das Lösungsmittel abdestilliert. Das dunkelgelbe Rohprodukt wurde aus wäßrigem Methanol oder Äthanol möglichst schnell umkristallisiert. Man erhielt kleine, gelbe Nadeln, die bei 94 - 95° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist nicht haltbar; sie zersetzt sich langsam unter HBr-Abspaltung.

$C_{12}H_9BrO_2$ (265.1) Ber. C 54.37 H 3.42 Br 30.14
Gef. C 54.44 H 3.53 Br 29.80

2-Äthyl-2,3-dibrom-1.4-dioxo-tetralin(VIII)

Zu einer Lösung von 3.2 g Brom in 10 ml absol. Eisessig wurden 3.72 g 2-Äthyl-naphthochinon(VI) gegeben und anschließend weitere 10 ml Eisessig zugefügt. Nach vollständiger Auflösung von VI wurde die Mischung 2 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt, darauf in 250 ml Eiswasser gerührt, die schwach gelbe Kristallmasse isoliert, diese gut mit Eiswasser gewaschen und über NaOH/ $CaCl_2$ i.Vak. getrocknet. Das Rohprodukt besaß einen Schmp. 91 - 93°; Ausbeute quantitativ.

2-Äthyl-3-brom-naphthochinon(IX)

2 g des Rohproduktes VIII wurden mit 0.8 g geschmolzenem Natriumacetat und 15 ml absol. Eisessig 5 Min. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde bis zur schwachen Trübung Wasser sowie etwas Aktivkohle zugegeben, noch einmal zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich feine gelbe Nadeln ab. Man erhielt 0.88 g mit Schmp. 110.5 - 111°. Beim weiteren Verdünnen des Filtrates mit Wasser schieden sich noch 0.49 g Substanz in sehr unreiner Form ab, so daß die Rohausbeute 89.5% betrug. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Methanol (1:4) und Aceton wurde eine Analysenprobe mit Fp. 110.5 - 111.5° erhalten. IX zeigt auch bei der Lagerung über längere Zeit keine Veränderungen.

$C_{12}H_9BrO_2$ (265.1) Ber. C 54.37 H 3.42 Br 30.14
Gef. C 54.41 H 3.51 Br 30.33

2-(α -Acetoxy-äthyl)-naphthochinon(X)

Das Rohprodukt VII, das bei der Bromierung von 3.72 g 2-Äthyl-naphthochinon erhalten wurde, löste man bei $\leq 60^\circ$ in 100 ml Eisessig, der zuvor bei Zimmertemperatur mit wasserfreiem Natriumacetat gesättigt worden war. Nach erfolgter Lösung wurde so rasch wie möglich auf 95° erhitzt, 8 - 10 Min. bei dieser Temperatur belassen, wobei die anfangs gelbe Reaktionslösung sich rasch tief rotbraun färbte. Die heiße Lösung wurde in 750 ml kaltes Wasser eingerührt und dieses mit Benzol mehrfach extrahiert. Die gesammelten Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und hierauf das Benzol bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und durch eine Säule (11 x 2 cm) aus Al_2O_3 (Merck, Nr. 1097) filtriert. Das klare, gelbe Filtrat wurde zur Trockne eingezogen. Man erhielt 4.15 g Rohprodukt, d.s. 85% d.Th. bezogen auf Äthyl-naphthochinon. Aus Äther oder Benzol-Äther (1:4) gewann man gelbe Nadeln, Schmp. 87.5 - 88°. Die Substanz ist bei 110 - 120° i.Vak. sublimierbar, doch tritt bei längerem Erhitzen langsam Zersetzung ein.

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.3) Ber. C 68.84 H 4.95
Gef. C 68.64 H 4.96

Salpetersäureester des 2-(α -Hydroxy-äthyl)-naphthochinons

1.35 g VII (Rohprodukt) wurden in 15 ml Dioxan gelöst und eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0.85 g $AgNO_3$ zugefügt. Man beließ die Lösung unter gelegentlichem Umschütteln für

36 Stdn. im Dunkeln, filtrierte darauf das entstandene AgBr ab (0.99 g, noch feucht), fällte das überschüssige Silber mit Salzsäure und engte die geklärte Lösung i.Vak. ein. Auf Zugabe von wenig Äther und Abkühlen in flüssiger Luft erstarrte die Lösung kristallin. Man isolierte die kleinen gelben Drusen und kristallisierte sie aus wäßrigem Aceton um; Schmp. 87 - 87.5°.

C₁₂H₉NO₅ Ber. C 58.30 H 3.67 N 5.67
Gef. C 58.36 H 3.71 N 5.71

Reduktive Acetylierung von 2-(α -Acetoxy-äthyl)- naphthochinon(X)

2 g X (Rohprodukt) und 2 g Zn-Staub wurden in 20 ml Acetanhydrid unter Kühlung mit 2 Tropfen Pyridin versetzt und unter häufigem Umschütteln 15 Min. reagieren gelassen. Man erhitzte hierauf auf 50°, gab noch einige Tropfen Pyridin hinzu, kochte die Lösung einige Minuten und hydrolysierte mit 4 ml Wasservorsichtig das überschüssige Acetanhydrid. Nach dem Abkühlen wurden die unlöslichen Anteile abfiltriert, mehrfach mit CHCl₃ ausgezogen und das Filtrat ebenfalls mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Die vereinigten und neutralgewaschenen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, darauf i.Vak. stark eingengt und der Rückstand mit Äther versetzt. Hierauf schied sich eine weiße, kristalline Substanz ab (0.34 g), die aus CHCl₃ und anschließend aus Dioxan umkristallisiert wurde. Man erhielt weiße Nadeln mit Schmp. 264 - 265° (XI).
(C₁₆H₁₅O₄)_n (271.3)_n Ber. C 70.84 H 5.57
Gef. C 71.00 H 5.87

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAST mit Campher als Lösungsmittel ergab den Wert M = 549. Das IR-Spektrum ist bis auf das Gebiet 1000 - 1100 cm⁻¹ mit dem des 2-Äthyl-naphthohydrochinondiacetats praktisch identisch.

1.2 Anthrachinone und Derivate

1-Äthyl-anthracen(XX)

Analog den Vorschriften für die drucklose WOLFF-KISHNER-Reduktion nach HUANG-MINION(30) wurden 50 g 1-Acetyl-anthracen³⁸ in einem Gemisch aus 300 ml Triäthylenglykol und 35 ml 80-proz. Hydrazinhydrat in der Wärme gelöst, nach dem Abkühlen 45 g festes KOH zugegeben, anschließend 1 1/2 Stdn. zum Sieden erhitzt und darauf langsam destilliert, bis die Temperatur der Mischung auf 190° gestiegen war. Man erhitzte dann noch 2 1/2 Stdn. zum Sieden, goß das erkaltete Reaktionsgemisch in eine Lösung aus 1 l Wasser und 35 ml konz. Schwefelsäure, befreite das Gemisch von harzigen Anteilen, extrahierte es mit Benzol und trocknete über Na₂SO₄. Nach dem Verjagen des Benzols wurde der Rückstand i.Vak. destilliert und die Fraktion 178 - 181°/2 Torr abgetrennt; Ausb. 45 g (95% d. Th.).

1-Äthyl-anthrachinon(XXII)

45 g 1-Äthyl-anthracen löst man bei 45° in 200 ml Eisessig

und ließ hierzu unter Rühren eine Lösung, die aus 46 g CrO_3 , 18 ml Wasser und 180 ml Eisessig bereitet worden war, so schnell zutropfen, daß die Temperatur 70 - 80° betrug. Man ließ über Nacht stehen, erhitze dann noch einmal 1 Stde. auf 100 - 105° und rührte schließlich die Lösung in 9 l Wasser ein, saugte die Suspension nach 4 Stdn. ab und erhielt nach dem Trocknen i. Vak. über CaCl_2 51 g Rohprodukt. Die Umkristallisation aus Eisessig/Wasser ergab 36.6 g XXII (73% d.Th.), Schmp. 94 - 95°.

1-Acetyl-anthrachinon(XXIV)

Nach der Vorschrift des Dtsch. Reichs-Pat. 499 588(39) wurde aus 1-Acetyl-anthracen³⁸ XXIV in 55-proz. Ausbeute erhalten. Diese konnte beträchtlich gesteigert werden, als man wie folgt verfuhr: 22.03 g 1-Acetyl-anthracen³⁸ wurden in 100 ml Eisessig bei 45° suspendiert und im Laufe einer Stde. unter Rühren eine Lösung von 20.75 g CrO_3 in 9.5 ml Wasser und 95 ml Eisessig derart zugegeben, daß die Temperatur 55 - 60° betrug. Man erwärmte darauf noch 1 Stde. auf 70°, ließ 12 Stdn. stehen und erhitze nochmals 1 Stde. auf 110°. Anschließend wurde die Lösung in 3 l Wasser gerührt, der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Cr^{3+} wurde der Filterkuchen mit verd. Salzsäure ausgekocht. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 157 - 158°. 169.6 g 1-Acetyl-anthracen ergaben 136.5 g XXIV (71% d.Th.). Nochmalige Umkristallisation aus Äthanol und darauf aus Benzol lieferte die reine Verbindung, gelbe Nadeln, Schmp. 160 - 161°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (250.3) Ber. C 76.79 H 4.03
Gef. C 76.69 H 4.04

2-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinon(XVI)

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift der Diplomarbeit(29,12).

1-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinon(XXV)

In einem mit einem kleinen Rückflußkühler, dessen Ende mit einem Blasenähler verbunden war, einem Rührer und einem mit Druckausgleichsrohr versehenen Tropftrichter ausgerüsteten Dreihalskolben wurden 15.02 g XXIV (Schmp. 159°) in 50 ml Dioxan suspendiert und 15 g NaOH in 770 ml Wasser hinzugefügt. Nach Spülung der Apparatur mit Stickstoff ließ man bei 65 - 68° die Lösung von 3.02 g NaBH_4 und 1 g NaOH in 70 ml Wasser im Verlauf von 45 Min. hinzutropfen und ließ bei der gleichen Temperatur unter Stickstoff 90 - 100 Stdn. reagieren. Die rote Küpe wurde mit Luft bei 30 - 40° oxydiert, das Rohprodukt isoliert, über CaCl_2 i. Vak. getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. 6 Ansätze ergaben 56.1 g mit Schmp. 144° und 20.0 g mit Schmp. 141 - 143°; Gesamtausbe. 76.1 g (84% d.Th.). Eine weitere Kristallisation aus Benzol lieferte eine analysenreine Probe, hellgelbe Nadeln, Schmp. 144 - 144.5°. XXV sublimiert merklich ab 135°/2 Torr, bei längerem Erhitzen auf 160 - 170°/2 Torr tritt Verharzung ein.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (252.3) Ber. C 76.17 H 4.76
Gef. C 76.00 H 4.89

2-(α -Brom-äthyl)-anthrachinon(XIV)

25.0 g 2-Äthyl-anthrachinon, 19.1 g N-Brom-succinimid und 150 mg Benzoylperoxid wurden in 375 ml absol. CCl_4 unter häufigem Umschütteln langsam unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 1/2 Stde. fügte man weitere 50 mg Benzoylperoxid in kleinen Portionen zu und erhitzte so lange, bis das gesamte NBS umgesetzt war (1 - 1 1/2 Stdn.). Das Succinimid wurde heiß abgesaugt und mehrmals mit heißem absol. CCl_4 gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt; Ausb. 31.5 g (94.5% d.Th.). Umkristallisation aus Benzol/Methanol (1:1) ergab die reine Verbindung, Schmp. 154 - 155°. Der Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe(29,12) zeigte keine Depression. Die alkalische Verseifung von XIV in einem Benzol/Methanol-Gemisch führte (auch unter Stickstoff) zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt; dagegen lieferte die Verseifung mit Äthanol. Salzsäure den Alkohol XVI mit fast quantitativer Ausbeute.

2-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinon(XV)

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift der Diplomarbeit(29).

10.0 g XIV und 12.5 g wasserfreies Natriumacetat wurden in 25 ml Eisessig 1 3/4 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wurde in 500 ml Wasser gegossen, das Abgeschiedene nach 1/2 Stde. abgesaugt und über NaOH und CaCl_2 i. Vak. getrocknet; Ausb. 9.25 g (99% d.Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (1:2) erhielt man blaß-gelbgrüne Nadeln, Schmp. 126 - 127°.

1-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinon(XXVI)

5.25 g XXV (Schmp. 141 - 143°) wurden in 30 ml Acetanhydrid und 5 Tropfen Pyridin 2 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt, anschließend in 1 l kaltes Wasser gegossen, das Rohprodukt abgesaugt und über CaCl_2 und NaOH i. Vak. getrocknet; Ausb. 6.12 g. Die Umkristallisation aus Aceton/Methanol (2:3) lieferte 4.37 g (71% d.Th.) mit Schmp. 161 - 162° und 0.52 g mit Schmp. 158-160°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton und Methanol wurde eine reine Probe erhalten, blaß-gelbgrüne Nadeln mit Schmp. 162.4 - 162.6°. XXVI sublimiert ab 140°/2Torr und zersetzt sich langsam bei ca. 180° unter Rotfärbung.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80
 Gef. C 73.64 H 5.04

2-Vinyl-anthrachinon(XII)

a) Aus 2-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinon(XVI)

Methode 1: 1.0 g XVI (Schmp. 108 - 112°) wurden mit 100 mg KHSO_4 und etwas Kupferpulver innig vermischt. In vier Ansätzen wurde je 1/4 der Mischung in einer Mikrosublimationsapparatur 5 - 30 Min. auf 160 - 180° (Metallbad) bei Atmosphärendruck erhitzt und darauf bei 175 - 195°/1 Torr erschöpfend sublimiert. Das hellgelbe Sublimat wog 600 - 350 mg, Schmp. 140 - 145°. Man kristallisierte dreimal aus Äthylacetat und einmal aus Benzol um und erhielt einige Centigramme einer hellgelben Verbindung, die bei 173° - offenbar infolge thermischer Polymerisation - trübe schmolz; der klare Tauch-

Schmp. betrug 173.5 - 174°. Der Sublimationsrückstand war zum größten Teil in Chloroform löslich. Aus diesem Extrakt ließen sich ein in Äthylacetat mäßig lösliches Niederpolymers (Schmp. 180 - 220°) und ein darin unlösliches Hochpolymers (Schmp. 310 - 320°) erhalten.

Methode 2: 630 mg XVI (Schmp. 108 - 112°) wurden in einem Stickstoffstrom bei 180°/6 Torr verdampft und über den sauren Al_2O_3 -Kontakt AGS³⁴ (20 ml, Rohrdurchmesser 2 cm) bei 350° sublimiert. Man erhielt 450 - 480 mg eines Sublimats, das mit kaltem Benzol extrahiert wurde. Der Rückstand (50 - 80 mg) war hochpolymer, Schmp. 310 - 320°. Man engte den Extrakt i.Vak. zur Trockne ein, kristallisierte den Rückstand je zweimal aus Äthylacetat und Benzol um und erhielt 100 - 120 mg (17 - 20% d.Th.) XII, Schmp. 172 - 173°.

b) Aus 2-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinon(XV)

1.47 g VIII wurden in einem Stickstoffstrom bei 160°/2 Torr verdampft und bei 350° an dem Al_2O_3 -Kontakt AGS³⁴ (10 ml, Rohrdurchmesser 2 cm) pyrolysiert. Das Sublimat (1.05 g) löste man in der Siedehitze in 50 ccm Benzol/Methanol (1:1), wodurch geringe Mengen von polymeren Anteilen abgetrennt wurden. Beim Abkühlen erhielt man 0.77 g reines XII in kleinen hellgelben Nadeln, Schmp. 175 - 176° (Kofler), Tauch-Schmp. 177.5 bis 178.5°. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach dem Einengen weitere 0.20 g XII, deren Tauch-Schmp. bei 175 - 176° lag; die Gesamtausbeute betrug also 0.97 g (83% d.Th.). XII gibt mit alkalischem Dithionit eine rote Küpe.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (234.2) Ber. C 82.04 H 4.30
 Gef. C 82.08 H 4.37

Das IR-Spektrum wurde erneut aufgenommen und vermessen(12). Es wurden die Werte erhalten (cm^{-1}): $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1682, $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C}, \text{Konjugation})$ 1631, $\bar{\nu}(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 996 und 921. Die Löslichkeit von XII ist gering (< 100 mg je ml bei 100° bzw. Sdp.) in Isopropanol, n-Butanol, t-Butanol, Cyclohexanol, Octanol, Triäthylenglykol, Di-n-butyl-äther, Ligroin (90 - 100°), Essigester. Sie beträgt etwa 100 - 200 mg je ml in n-Butylacetat (Sdp.), Amylacetat (Sdp.), Triäthylphosphat (130°), Dioctylsebacinat (140°), Nitromethan (100°), Chloroform (Sdp.), Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Chlorbenzol, Dioxan (jeweils 100°).

1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen(XXVIII)

0.5 g XXVII wurden unter Stickstoff bei 180°/ 2 Torr verdampft und an 400° heißen Raschig-Ringen (40 ml, Rohrdurchmesser 2 cm) pyrolysiert; Dauer ca. 1 1/4 Stdn. Der Rückstand im Verdampfer betrug durchschnittlich 50 - 60 mg. Das Pyrolysat, ein teilweise kristallines, rotgelbes Öl, wurde in CHCl_3 aufgenommen. Die Extrakte 5 derartiger Versuche wurden vereinigt, filtriert, das CHCl_3 i.Vak. verjagt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 350 - 400 mg (16 - 19% d.Th.), Schmp. 191 - 193°. Mehrfache Umkristallisation aus Benzol/Aceton ergab eine analysenreine Probe, farblose Nadeln, Schmp. 194 - 195°.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03
 Gef. C 75.08 H 5.00

1-Vinyl-anthrachinon(XXI)

Zu Vergleichszwecken wurde nach L.W. BUTZ et al.(35) XXI aus Hexatrien-(1.3.5) und Naphthochinon(1.4) synthetisiert. Das Hexatrien war durch Dehydratisierung von Hexadien-(1.5)-ol-(3) an dem sauren Al_2O_3 -Kontakt AGS34 bei $280^\circ/2$ Torr im Stickstoffstrom in mäßiger Ausbeute erhalten und das Hexadienol als Allylmagnesiumchlorid⁶¹ in Äther und Acrolein synthetisiert worden. Die aus Aceton und Benzol umkristallisierte Probe schmolz bei $162.5 - 163^\circ$.

a) Aus 1-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinon(XXV):

1.26 g XXV wurden unter Stickstoff bei $150 - 155^\circ/2$ Torr verdampft und bei 450° an dem AGS-Kontakt³⁴ (10 ml) dehydratisiert. Das Sublimat wurde in Benzol an Standard- Al_2O_3 (Merck) chromatographiert, die erste gelbe Zone noch einmal in gleicher Weise chromatographiert und das eingedampfte Eluat aus Aceton umkristallisiert; gelbe Nadeln (70 mg) mit dem Schmp. $154 - 156^\circ$. Das IR-Spektrum war nach Lage der Banden mit dem der authent. Probe identisch.

b) Aus 1-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinon(XXVI):

0.73 g XXVI wurden unter Stickstoff bei $170^\circ/3$ Torr verdampft und bei 480° an dem AGS-Kontakt³⁴ (10 ml) pyrolysiert. Das blaurote Sublimat (0.41 g) wurde mit Aceton in der Siedehitze extrahiert, die Lösung in Fe^{3+} -enthaltendes Wasser filtriert, die flockige Abscheidung abgesaugt, gewaschen und getrocknet, 0.33 g. Aus Benzol/Methanol (2:1) erhielt man ein hellgelbes Pulver, das - wie der Extraktionsrückstand (80 mg) - bei $225 - 230^\circ$ schmolz. Erneutes Umlösen aus Aceton/Benzol (2:1) änderte den Schmp. nicht. Die Analyse spricht für ein polymeres XXI.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$	Ber. C 82.04	H 4.30
	Geft. C 82.32	H 4.44

Aus der ersten Mutterlauge wurde nach dem Einengen eine Substanz erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei $159 - 160^\circ$ schmolz (30 mg) und als nicht ganz reines XXI durch den Misch-Schmp. identifiziert wurde.

c) Aus 1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen(XXVIII)

Saure Verseifung: 180 mg XXVIII wurden in 10 ml Dioxan gelöst, 2.5 ml konz. Salzsäure zugefügt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde i.Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen, dieses neutralgewaschen und i.Vak. verjagt. Das zurückgebliebene Öl wurde in wenig Aceton gelöst und durch Abkühlen in flüssiger Luft Kristallabscheidung bewirkt. Diese wurde isoliert und bei $125 - 130^\circ/1$ Torr sublimiert; es wurden gelbe Nadeln (15 mg) erhalten, Schmp. $153 - 155^\circ$. Eine Wiederholung der Sublimation war ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt.

Alkalische Verseifung: 100 mg XXVIII wurden in 5 ml Dioxan gelöst und 200 mg KOH in 3.5 ml Methanol zugefügt, wobei Rotfärbung eintrat. Nach 18 Stdn. bei Raumtemperatur wurde in 100 ccm alkalische Dinitronitlösung eingegossen, filtriert, das Filtrat vorsichtig mit Na_2O_2 oxydiert, dieses mit CHCl_3 extrahiert, die Extrakte gewaschen und das CHCl_3 abgezogen.

Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert, wobei dunkelgelbe Nadeln (30 mg) mit dem Schmp. 158 - 159° resultierten. Die Sublimation ergab gelbe Nadeln, Schmp. 155 - 157°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem der Probe nach L.W. BUTZ(35), einen Anhalt für die die Schmelzpunktsdepression hervorrufende Verunreinigung gab es nicht.

$C_{16}H_{10}O_2$ (234.2) Ber. C 82.04 H 4.30

Gef. C 82.30 H 4.30

Das IR-Spektrum(12) wurde erneut aufgenommen. Die Banden liegen bei (cm^{-1}) 1676 (C=O), 1625 (C=C, Konjugation), 981 und 938/921 (-CH=CH₂).

9.10-Diacetoxy-anthracene

Die dargestellten Verbindungen sind in Tab.1 zusammengefaßt. Die Lösungen der Diacetoxy-anthracene fluoreszieren.

Methode A (nach B.BARNETT et al.(62)): 0.005 Mole eines Anthrachinonderivates wurden in einem Gemisch aus 3 ml Acetanhydrid und 6 ml Pyridin zum Sieden erhitzt und innerhalb von 15 Min. 0.0125 Mole Zinkstaub portionsweise eingetragen. Man erhitzte weitere 15 Min., filtrierte dann die Lösung in 400 ccm 60° warmes Wasser und wusch das überschüssige Zink mit wenig heißem Eisessig. Das ausfallende Rohprodukt wurde abgesaugt, gut mit verd. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ und NaOH i.Vak. getrocknet.

Methode B: 0.5-1 g eines Anthrachinonderivates wurden in 10 ml reinstem, fraktioniert destilliertem Acetanhydrid gelöst, 0.5-1 g i.Vak. bei 120° getrockneter Zinkstaub und 3 Tropfen trockenes Triäthylamin zugefügt. Die Lösung erwärmte sich und wurde durch Kühlen auf 30 - 40° gehalten. Man beließ sie dann noch unter gelegentlichem Umschwenken 3 Stdn. bei Raumtemperatur, erhitze kurz zum Sieden und filtrierte in 500 ml 60° warmes Wasser; der Rückstand wurde mit wenig Acetanhydrid zweimal extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Methode A. - Diese Methode lieferte bedeutend reinere Rohprodukte.

(Tabelle 1 s. nächste Seite)

Tab. 1: 9.10-Diacetoxanthracene

Verbindung	Methode	Ausb. %d.Th.	Umkristallisiert aus ^{a)}	Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
XXIX	A	73	B	hellgelbe Kristallaggregate	183-183.5 ^{b)}	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ (322.4)	Ber. 74.52 5.63 Gef. 74.73 5.49
XXX	A	60	A und L/B	hellgelbe Blättchen	158.5-159.5	C ₂₀ H ₁₆ O ₅ (336.3)	Ber. 71.42 4.80 Gef. 71.30 4.88
XXVII	A	84(R) ^{c)}	B/P (3:1)	gelbe Rhomben	170-171	C ₂₂ H ₂₀ O ₆ (380.4)	Ber. 69.47 5.30 Gef. 69.70 5.45
XIX	A B	100(R) 95(R)	B und A/P	fast farblose Nadeln	134-135 ^{d)}	C ₂₂ H ₂₀ O ₆ (380.4)	Ber. 69.47 5.30 Gef. 69.65 5.20
XVIII	A B	100(R) 89(R)	B und B/P	hellgelbe Nadeln	169.5-170.5	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (320.3)	Ber. 74.99 5.03 Gef. 74.73 5.00

a) B = Benzol, L = Ligroin(90-100°), P = Petroläther(40-60°), A = Aceton.

c) (R) = Rohprodukt. d) Ab 125° erweichend und schrumpfend.

b) Ab 178° erweichend und schrumpfend.

2 Orientierende Polymerisationsversuche

Soweit nicht anders vermerkt, wurde stets wie folgt verfahren: Substanz, Katalysator und Lösungsmittel wurden in ein kleines Bombenrohr gefüllt und eingefroren (flüssige Luft); darauf evakuierte man, entgaste, füllte mit Stickstoff, wiederholte diese Operation noch zweimal, schmolz das evakuierte Rohr ab und erhitzte.

2.1 Polymerisationsversuche mit 2-Methyl-3-vinylnaphthohydrochinondiacetat(III)

Die Polymeren wurden an Hand von IR-Übersichtsspektren charakterisiert, die mit dem unter b) beschriebenen Spektrum in bezug auf die Naphthohydrochinonkomponente volle Übereinstimmung zeigten.

- a) 100 mg III und 2.7 mg Benzoylperoxid wurden in 15 ml Toluol unter Stickstoff 72 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Durch Eingießen in 50 ml Methanol wurden die polymeren Anteile gefällt. Ausbeute 7.2 mg; Schmp. 320 - 325°.
- b) 100 mg III in 1.0 ml Toluol wurden mit 1.9 mg Azo-bis-isobutyronitril bei 100° 240 Stdn. polymerisiert; Ausbeute 0.7 mg. Das IR-Spektrum zeigte die Banden (cm^{-1}): $\nu(\text{C=O-Ester})$ 1771 und $\nu(\text{C=C, Konjugation})$ 1638 (sehr breit und unscharf); die Banden von III bei 982 und 939 fehlten.
- c) 47.5 mg III wurden mit 0.5 mg Azo-bis-isobutyronitril in 0.2 ml n-Butanol 260 Stdn. bei 100° polymerisiert. Ausbeute 8.0 mg; Schmp. 315 - 320° u. Zers.
- d) 98.5 mg III, 0.5 ml Styrol (dest.) und 2 mg Benzoylperoxid wurden bei 80° 500 Stdn. polymerisiert. Das feste, gelbliche, aber klare Polymerisat löste sich vollständig in Benzol und konnte durch Eingießen in Methanol als weißes, fädiges aber sprödes Produkt erhalten werden. - Die Wiederholung des Versuches mit nur 0.25 ml Styrol führte zu einem Produkt, das deutlich mehr Naphthalineinheiten enthielt (IR-Spektrum).
- e) 53 mg III, 0.05 ml Divinylbenzol und 0.5 mg Azo-bis-isobutyronitril wurden in 0.1 ml n-Butanol 140 Stdn. bei 100° polymerisiert. Anschließend wurde erschöpfend mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Das weiße, unlösliche Polymere war leicht zerreibbar.
- f) 100 mg III, 0.07 ml Styrol, 0.03 ml Divinylbenzol und 1 mg Azo-bis-isobutyronitril wurden mit 0.2 ml n-Butanol 50 Stdn. bei 100° polymerisiert. Das Polymerisat wurde im Soxhlet mit Methanol extrahiert. Es resultierte nach dem Trocknen ein weißes, bröckliges Produkt, das ein Cyclohexanaufnahmevermögen von 0.61 ml/g besaß.

2.2 Polymerisationsversuche mit 2-Methyl-3-vinylnaphthochinon(II)

100 mg II wurden in 2 ml reinstem Äthylbromid gelöst, auf -100° abgekühlt, wobei teilweise Kristallisation von II ein-

trat. Man erwärmte nun gerade so weit, daß Lösung eintrat und leitete unter mech. Rühren BF_3 ein. Hierbei erfolgte unter Rotfärbung Ölabscheidung. Man kühlte auf -100° , rührte 2 Stdn., zog darauf bei Zimmertemperatur i. Vak. das Lösungsmittel ab und isolierte nach Waschen mit 3-5 ml Methanol aus dem Rückstand einen gelbbraunen Körper, der in Petroläther unlöslich war, jedoch die Eigenschaften eines Naphthochinons (Verküppbarkeit) besaß. Bei einer Verlängerung der Polymerisationszeit auf 30 Stdn. wurde das gleiche Ergebnis erzielt.

2.3 Polymerisationsversuche mit 2-Vinyl-anthrachinon(XII)

2.31 Homopolymerisate

a) 100 mg I in 4 ccm Toluol gaben mit 1 mg Benzoylperoxyd bei 100° nach 1 Stde. schon eine starke Trübung der zuvor klaren gelben Lösung. Nach 200 Stdn. wurde abgekühlt, das fast farblose Polymere abgesaugt und gut mit Toluol gewaschen; Schmp. $323 - 325^\circ$, Ausb. 71 mg. Das IR-Spektrum zeigte nicht mehr die charakteristischen Banden bei 1625, 997 und $920/\text{cm}$. Wurde die Konzentration von I vervierfacht und die Katalysatorkonzentration verdoppelt, so erhielt man aus 100 mg I 90 mg Polymeres mit dem gleichen Schmelzpunkt.

b) 200 mg I wurden 240 Stdn. bei 100° in 2 ccm Toluol mit 4 mg Azobisisobutyronitril polymerisiert. Es wurden 195 mg Polymeres erhalten, Schmp. $327 - 329^\circ$.

Die Polymeren nach a) oder b) sind in alkalischer Dithionitlösung nach Zusatz von etwas Dioxan mit roter Farbe löslich. Poly-2-vinyl-anthrachinon ist in der Wärme gut löslich in α -Chlor-naphthalin, Phenol und Phenol/Dioxan (3:1) sowie sehr mäßig in Pyridin; in der Kälte erfolgt Lösung mit rotbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure. Praktisch unlöslich ist es in siedendem Aceton, Eisessig, Chloroform, Chlorbenzol, Dioxan und Dimethylformamid.

2.32 Unvernetzte Kopolymerisate

2.321 Polymerisation in Substanz

200 mg XII, 3 ml Styrol und 10 mg Bz_2O_2 wurden 185 Stdn. bei 100° polymerisiert. Die bereits nach 24 Stdn. erstarrte, hellgelbe, doch schwach getrübbte Masse löste sich in Benzol zu einer hellgelben, hochviskosen Lösung. Durch Eingießen in die 3fache Menge Methanol wurde ein fädiges, weißes Produkt erhalten, das bei $193 - 198^\circ$ schmolz und im IR-Spektrum die Banden des Anthrachinons zeigte. Die Substanz löste sich ferner glatt in Dimethylformamid, Chloroform und Dioxan.

2.322 Polymerisation in Lösung

a) 102.6 mg XII, 1.0 mg Benzoylperoxid und 0.05 ccm frisch dest. Styrol in 2.5 ccm Toluol wurden bei 100° in Lö-

sung gebracht und 70 Stdn. bei 90° polymerisiert. Man goß in Methanol, wusch damit gut nach und erhielt 86 mg eines weiß-gelben, pulvrigen Polymeren, das orangegefärbte Anteile enthielt; Schmp. 234 - 236°. Es ist praktisch unlöslich in Benzol und Eisessig, jedoch löslich in Chloroform, Dioxan, Dimethylformamid, Chlorbenzol und mit rubinroter Farbe in wäßrig-alkalischer Natriumdithionit-Lösung nach Zusatz von etwas Dioxan.

b) 500 mg XII und 0.25 ml Styrol wurden bei 140° in 0.6 ml Dimethylsulfoxid 210 Stdn. thermisch polymerisiert. Die zunächst klare, jedoch zunehmend viskoser werdende Lösung trübte sich im Verlauf der Polymerisation immer stärker. Man löste die in der Kälte honiggelbe, trübe Masse in Benzol, wobei ein Rückstand von 172 mg mit dem Schmp. 286 - 290° zurückblieb. Die benzolische Lösung gab beim Eingießen in die 4fache Menge Methanol 252 mg eines flockigen, im trockenen Zustand pulverförmigen Produktes; Schmp. 225 - 230°.

c) 97.2 mg XII, 1.2 mg Benzoylperoxid und 0.05 ccm α -Methylstyrol wurden in 2.5 ccm Toluol bei 100° gelöst und 70 Stdn. bei 90° polymerisiert. Man verfuhr wie bei a) und erhielt 60 mg eines schwach gelblichen Polymeren mit Schmp. 245 - 247°. Sein Löslichkeitsverhalten ist dem des unter a) beschriebenen Produktes sehr ähnlich.

2.33 Vernetzte Kopolymerisate

2.331 Polymerisation in verdünnten Lösungen

a) 100.4 mg XII, 1.7 mg Benzoylperoxid und 0.05 ccm Divinylbenzol (50-proz., frisch dest.) wurden bei 100° in 2.5 ccm Toluol gelöst und 48 Stdn. bei 90° polymerisiert. Nach dem Eingießen in überschüssiges Methanol wurden 100.6 mg eines hellgelben Polymeren erhalten. Es zersetzt sich ab 320°, ohne zu schmelzen. Das Produkt löst sich praktisch nicht mehr in α -Chlor-naphthalin und Phenol, quillt darin jedoch schwach.

b) 104.8 mg XII, 1.2 mg Benzoylperoxid, 0.05 ccm Styrol und 0.0125 ccm Divinylbenzol (50-proz.) wurden bei 100° in 2.5 ccm Toluol gelöst und 70 Stdn. bei 90° polymerisiert. Nach dem Eingießen in Methanol resultierten 99 mg eines hellgelben Polymeren, das größere Mengen einer orangefarbenen Verbindung enthielt. Diese ist in der Hitze in Chlorbenzol und Phenol/Dioxan (3:1) löslich, während ein farbloser Rest nur quillt. Auch die erhebliche Löslichkeit in wäßrig-alkalischem Natriumdithionit bei Zusatz von etwas Dioxan zeigt, daß nur teilweise Vernetzung erfolgte.

c) 100 mg XII, 1 mg Azo-bis-isobutyronitril, 0.5 ml Styrol, 0.16 ml Divinylbenzol (50-proz.) und 2 ml n-Butanol wurden auf 100° erhitzt (keine vollständige Lösung von XII) und polymerisiert. Bereits nach 1 Stde. begann aus der Lösung ein flockiges Produkt auszufallen, nach insgesamt 200 Stdn. war der Inhalt vollständig zu einer lockeren Masse erstarrt, die in Methanol zu einem Pulver zerfiel.

2.332 Polymerisation in konzentrierten Lösungen

- a) 194.3 mg XII, 2 mg Azo-bis-isobutyronitril, 0.75 ml Styrol und 0.25 ml Divinylbenzol (55-proz.) wurden in 1 ml Nitromethan auf 100° erhitzt (keine vollständige Lösung von XII) und bei dieser Temperatur 40 Stdn. polymerisiert. Es wurde eine gelartige, stark gequollene Masse erhalten, die mit Methanol heiß extrahiert wurde. Dabei trat Verfestigung ein und es resultierte ein gelber, trüber und spröder Körper. - Die Wiederholung des Versuches, jedoch mit 0.5 ml Styrol und 0.5 ml Divinylbenzol ergab zwar eine weniger stark gequollene, nach der Extraktion aber sehr spröde Masse.
- b) 200 mg XII, 1 mg Azo-bis-isobutyronitril, 0.75 ml Styrol und 0.25 ml Divinylbenzol (50-proz.) wurden in 1 ml Chloroform bei 60° (keine vollständige Lösung von XII) 63 Stdn. polymerisiert. Man erhielt eine klare, gelbe, stark gequollene Masse, die bei der Extraktion mit Methanol zu einem zitronengelben, spröden Körper erhärtete.
- c) 100 mg XII, 1 mg Azo-bis-isobutyronitril, 0.5 ml Styrol und 0.16 ml Divinylbenzol (50-proz.) wurden in 2 ml n-Butanol/Nitromethan (1:1) bei 100° 165 Stdn. polymerisiert. Es entstand ein klares, sehr stark gequollenes Produkt, das in Methanol zu Pulver zerfiel. Die Wiederholung des Versuches mit größerem Styrolzusatz (0.9 ml) ergab keine verbesserten Eigenschaften.
- d) 300 mg XII, 1 mg Azo-bis-isobutyronitril, 0.8 ml Styrol und 0.2 ml Divinylbenzol (55-proz.) wurden in 1.1 ml Nitrobenzol bei 110° gelöst und 70 Stdn. auf 100° erhitzt; es erfolgte keine Polymerisation.
- e) 100 mg XII, 1 mg Azo-bis-isobutyronitril, 0.6 ml Styrol und 0.15 ml Divinylbenzol (55-proz.) wurden in 75 ml Triäthylphosphat bei 110° gelöst und 67 Stdn. bei 100° polymerisiert. Nach der Extraktion des gelierten Produktes mit Methanol war das Polymerisat grünlich und spröde.
- f) Die Wiederholung des Versuches e) jedoch mit Anisol anstelle von Triäthylphosphat ergab ein glasklares, gelbes Polymerisat.
- g) 150 mg XII, 0.15 ml Styrol und 0.15 ml Divinylbenzol wurden in 0.5 ml Dimethylsulfoxid (Me_2SO) bei 140° gelöst und bei dieser Temperatur 15 Stdn. thermisch polymerisiert. Es wurde nach der Methanolextraktion ein dunkelgelbes, klares, hartes Produkt erhalten. In gleicher Weise wurden die in Tab.2 zusammengefaßten Polymerisationen durchgeführt.
- h) Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bei g), doch wurde α -Methylstyrol anstelle von Styrol eingesetzt. Die Versuche sind in Tab.3 zusammengestellt.

2.333 Polymerisate mit Schwammstruktur

Bestimmung des Cyclohexanaufnahmevermögens

Eine abgewogene, grobstückige Probe wurde 1 Stde. unter Cyclohexan aufbewahrt. Anschließend wurden die Stücke nachein-

Tab.2: Kopolymerisation von XII mit Styrol in Dimethylsulfoxid

Versuch Nr.	XII (mg)	Styrol (ml)	DVB (ml)	Me ₂ SO (ml)	Zeit (Std.)	Bemerkungen
1	100(200) ¹⁾	0.075	0.025	0.25	113	Bei 140° klar, bei 25° das ausgetretene Lsgm. wenig
2	100(200)	0.05	0.025	0.225	65	einer festen Substanz abscheidend. Das Polymerisat
3	100(1000)	0.10	0.05	0.45	120	ist ein dunkelgelber, fast klarer, wenig gequollen-
4	100(800)	0.0375	0.0129	0.275	112	ner Subst.
5	100(400)	0.0312	0.0188	0.25	93	Langsamer als bei Nr.1 u. 2 polymerisierend; sprö-
						der und mech. ungünstiger als diese.
						Mech. Eigenschaften besser als von Nr.4.

1) Die in den Klammern stehenden Zahlen geben die in den Versuchen tatsächlich verwendeten Mengen an, da alle Versuchsdaten zu Vergleichszwecken auf 100 mg XII umgerechnet wurden.

Tab.3: Kopolymerisation von XII mit α -Methyl-styrol(α -MS) in Dimethylsulfoxid

Versuch Nr.	XII (mg)	α -MS (ml)	DVB (ml)	Me ₂ SO (ml)	Zeit (Std.)	Bemerkungen
1	100(300) ¹⁾	0.087	0.02	0.333	>200	Es entstand nur eine hochviskose Lösung, die bei
2	100(175)	0.40	0.143	0.86	>200	25° cremartig erstarrte.
3	100(300)	0.223	0.084	0.50	>200	Das Polymerisat bestand aus einem dunkelgrünen
4	100(175)	0.114	0.069	0.57	>200	Stab; das ausgetretene Lsgm. enthielt geringe Men-
						gen einer festen Substanz.
						Ergebnis wie bei Nr.2, jedoch größere Mengen an
						abgeschiedener Substanz im ausgetretenen Lsgm.
						Ergebnis wie bei Nr.2, jedoch übertrifft die ab-
						geschiedene Menge im Lsgm. die von Nr.3.

1) Siehe die Fußnote der Tab.2.

Tab.4: Schwammpolymere mit n-Butylacetat als Lösungsmittel

Versuch Nr.	XII (mg)	Styrol (ml)	DVB (ml)	Katalysator (mg)	BuOAc (ml)	Temperatur (°C)	Zeit (Stdn.)	H ⁺ - Aufnahme (ml/g)	Bemerkungen
1	200	1.0	0.1	1; ABN ¹	2.0	100(110) ²	112	0.00	In der Reihenfolge 1-4 zunehmend
2	200	0.9	0.2	1; ABN	2.0	100(110)	112	0.87	bröcklicher werdend, so daß Nr.4
3	200	0.7	0.4	1; ABN	2.0	100(110)	112	1.25	nicht mehr vermessen werden kann-
4	200	0.3	0.8	1; ABN	2.0	100(110)	112	-	te.
5	200	0.75	0.1	-	1.5	120	45	0.79	Polymerisat uneinheitlich
6	175	0.67	0.25	3; Bz ₂ O ₂ ³	2.0	100	168	2.06	P. leicht zerreibbar
7	175	0.67	0.25	-	2.0	100	165	1.75	P. zerreibbar
8	175	0.67	0.25	5; Bz ₂ O ₂	2.0	100	168	2.03	P. leicht zerreibbar
9	175	0.67	0.25	5; ABN	2.0	100	168	1.94	P. leicht zerreibbar
10	175	0.47	0.50	8; Bz ₂ O ₂	2.5	100	165	3.09	P. sehr leicht zerreibbar

1) ABN = Azo-bis-isobutyronitril. 2) Bei der in der Klammer angegebenen Temperatur erfolgte zu Beginn die Lö-
sung von XII. 3) Bz₂O₂ = Benzoylperoxid.

Tab.5: Schwammpolymere mit n-Butylacetat-Dimethylsulfoxid-Gemisch als Lösungsmittel

Versuch Nr.	XII (mg)	Styrol (ml)	DVB (ml)	Katalysator (mg)	BuOAc/Me ₂ SO (ml)	Temp. (°C)	Zeit (Stdn.)	H ⁺ - Aufnahme (ml/g)	Bemerkungen
1	100	0.3	0.1	1; ABN ¹	0.60(1:3)	120	87	0.00	Klares Polymerisat
2	100	0.6	0.2	1; ABN	1.0(1:1)	120	87	0.00	Klares Polymerisat
3	175	0.67	0.25	2.5; Bz ₂ O ₂ ²	2.0(2:1)	100	165	1.22	Glasiges Polymerisat
4	175	0.67	0.25	10; Bz ₂ O ₂	2.0(9:1)	100	165	1.39	Gute mech. Eigenschaften besitzend
5	175	0.67	0.25	10; Bz ₂ O ₂	2.0(95:5)	100	165	1.77	Gute mech. Eig.; einheitlich
6	175	0.32	0.70	8; Bz ₂ O ₂	2.0(95:5)	100	165	2.56	Mech. Eigenschaften mäßig

1) ABN = Azo-bis-isobutyronitril. 2) Bz₂O₂ = Benzoylperoxid

ander mit hartem Filtrierpapier rasch abgetupft, so daß sie äußerlich völlig trocken erschienen, und darauf sofort in ein gutschließendes Wägegläschen übergeführt, worauf durch erneute Wägung die Gewichtszunahme ermittelt wurde. Die Reproduzierbarkeit lag bei $\leq \pm 10\%$.

- a) Die Polymerisation wurde wie üblich durchgeführt; als Lösungsmittel diente n-Butylacetat (BuOAc), das bis zu 10% n-Butanol enthielt. Der Butanolgehalt ist in dieser Konzentration noch unkritisch. Die Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt.
- b) Bei den folgenden Polymerisationen wurde ein Gemisch aus n-Butylacetat und Dimethylsulfoxid eingesetzt. Diese Versuche sind in Tab. 5 zusammengefaßt.
- c) Wurde in dem Versuch b-5 das Styrol durch α -Methylstyrol ersetzt, so erhielt man ein breiartiges Polymerisat, das bei der Methanolextraktion sich verfestigte, mechanisch jedoch so instabil war, daß keine Vermessung erfolgen konnte. Führt man die Polymerisation bei 100° ohne Katalysator durch, so war das Ergebnis noch unbefriedigender.

2.4 Polymerisation des 2-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracens(XVIII)

110 mg XVIII wurden in 1.5 ccm Toluol mit 1.2 mg Benzoylperoxid 48 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein gelber Niederschlag aus (ca. 5 mg), während am Glas sich ein hellgelber, durchsichtiger Film befand. Der Niederschlag wurde abgesaugt, Schmp. $235 - 250^\circ$, der Film mußte aus dem Rohr herausgekratzt werden. Es wurden 72 mg isoliert, die mit siedendem Aceton, worin die Substanz beträchtlich quoll, kurz extrahiert und danach kalt ebenfalls mit Aceton gewaschen wurden. Man erhielt ein hellgelbes Polymeres mit einem Schmp. 340° , jedoch trat ab 230° Verfärbung ein.

Das gereinigte Polymere wurde in 3 ml 1 n wäßrig-methanolischer NaOH (1:1) in Gegenwart von NaBH_4 15 Stdn. auf 50° erhitzt. Dabei löste sich ein geringer Teil mit roter Farbe, der größte Anteil blieb - rot gefärbt - ungelöst. Man trennte durch Dekantieren und oxydierte das unlösliche Harz anfangs mit Na_2O_2 in alkalischer Lösung, später mit Fe^{3+} in verd. Schwefelsäure. Das Harz behielt seine rote Farbe und zeigte im IR-Spektrum die Banden des Anthrachinons sowie die der Diacetoxy-Verbindung.

2.5 Polymerisationsversuche mit 1-Vinyl-anthrachinon(XXI)

2.51 Homopolymerisate

- a) 100 mg XXI wurden mit 2 mg Benzoylperoxid in 1.5 ml Toluol 160 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Lösung blieb klar, und nach dem Eingießen in 20 ml Methanol konnte ein flockiges, blaßgelbes Polymeres abgetrennt werden; 12.6 mg, Schmp. $158 - 160^\circ$.
- b) Bei Verwendung von Azo-bis-isobutyronitril wurden 7.8 mg Polymeres (Schmp. 159 bis 160°) erhalten.

c) 100 mg XXI wurden mit 5.4 mg Benzoylperoxid i.Vak. 6 Stdn. auf 165 - 170° erhitzt. Die rote Schmelze wurde in 1 ml Benzol gelöst und in 20 ml Methanol eingegossen. Man erhielt 65 mg eines Polymeren mit Schmp. 175 - 185°.

Die erhaltenen Polymeren sind - im Gegensatz zum Monomeren - in siedendem Methanol unlöslich, in alkalischem Dithionit gehen sie mit roter Farbe in Lösung.

2.52 Kopolymerisate

a) 91.8 mg XXI, 5 mg Benzoylperoxid und 0.3 ml Styrol wurden 190 Stdn. bei 100° polymerisiert. Es entstand ein klarer, dunkelhoniggelber Körper, der in Benzol mit gelber Farbe löslich war. Beim Eingießen in Methanol fiel ein fast weißes, fädiges Produkt, das auf die gleiche Art noch einmal umgefällt wurde. Im IR-Spektrum war die sehr starke Carbonylbande des Anthrachinons bei 1678 cm⁻¹ sichtbar.

b) 175 mg XXI, 10 mg Benzoylperoxid, 0.6 ml Styrol und 0.25 ml Divinylbenzol wurden bei 100° 185 Stdn. polymerisiert. Es resultierte ein klarer, fester, dunkelgelber Körper, der in Benzol nur schwach quoll. Mit Benzol konnten in der Kälte nur geringste Mengen einer gelben Substanz extrahiert werden.

c) 175 mg XXI, 0.6 ml Styrol und 0.25 ml Divinylbenzol wurden in 1.0 ml Dimethylsulfoxid 208 Stdn. bei 140° polymerisiert. Man erhielt einen dunkelroten, festen, gequollenen Stab neben ausgetretenem Lösungsmittel, das beim Abkühlen geringe Mengen einer Substanz mit Schmp. 145 - 170° abschied.

d) 90 mg XXI, 5 mg Benzoylperoxid, 0.3 ml Styrol und 0.125 ml Divinylbenzol wurden mit 0.2 ml n-Butylacetat 190 Stdn. bei 100° polymerisiert. Hierbei entstand eine völlig klare, honiggelbe, gequollene Substanz.

e) Der Ersatz des n-Butylacetats in Versuch d) durch die gleiche Menge n-Butanol oder Testbenzin (Sdp. 150 - 190°) änderte das Versuchsergebnis nicht.

3 Redoxharze auf der Basis von 2-Vinyl-anthrachinon

3.1 Darstellung

Ausgangsverbindungen

2-Vinyl-anthrachinon (XII), Schmp. 175 - 176° (Kofler); Styrol, dest.; Divinylbenzol, i.Vak. frakt. dest. und Gehalt nach der Vorschrift von E.N. LUCE(63) zu 60.3 Gew.-% bestimmt; Dimethylsulfoxid(64), i.Vak. unter N₂ frakt. dest.; Butylacetat, dest..

Polymerisation

Die in der Tab. 6 angegebenen Mengen wurden in starkwandige Ampullen aus Jenaer Geräteglas gefüllt, diese mit Reinstickstoff gespült, wiederholt entgast und bei Wasserstrahlvakuum

geschlossen. Im Glycerinbad wurde bei 140° bzw. 110° (Schwammpolymeres) bis zur homogenen Lösung behandelt, worauf die Proben im Trockenschrank polymerisiert wurden. Die Polymerisate, die in den Ampullen in Stabform entstanden waren, wurden diesen entnommen, mit Methanol zur Entfernung von geringen Mengen Homopolymerisat abgespült, grob zerkleinert, im Soxhlet mit Methanol erschöpfend extrahiert und im Vakuumtrockenschrank bei 80° getrocknet. Die erhaltenen gelben Stücke wurden in der Reibschale zerdrückt und die Fraktion 0.1 - 0.5 mm ausgesiebt.

Tab. 6 : Polymerisationsansätze

Harz Nr.	XII (g)	Styrol (g)	DVB ¹⁾ (g)	Bz ₂ O ₂ (g)	Me ₂ SO (ml)	BuOAc (ml)	Temp. (°C)	Zeit (h)
1	1.757	6.040	2.226	0.100	19.0	1.0	100	168 ²⁾
2	1.757	6.040	2.226	-	16.5	-	140	168 ³⁾
3	2.342	2.715	0.518	-	10.0	-	140	165
4	3.125	2.362	0.518	-	10.0	-	140	165
5	4.684	1.532	0.692	-	10.0	-	140	165
6	4.684	1.670	0.518	-	10.0	-	140	165
7	4.684	1.809	0.346	-	10.0	-	140	165

1) 60.3-Gew.% 2) Nach 1 Stde. bereits geliert

3) Gab nach dem Abkühlen 5 ml Me₂SO ab

Im Falle des Schwammpolymeren wurde die Ampulle unter fließend kaltem Wasser abgeschreckt, das weiße Polymerisat ebenfalls mit Methanol extrahiert und hierauf feucht in dünner Schicht im 60° warmen Vakuumtrockenschrank bei 30 Torr (die rasche Entfernung des Methanols ist wichtig) getrocknet. Das weiße Produkt besaß (grobstückig gemessen) ein Cyclohexanaufnahmevermögen von 2.8 ml/g.

Sulfonierung

Nach der Vorschrift in (44) wurden die gesiebten Polymerisate in Dichloräthan 1 Stde. unter Rühren gequollen, hierauf im Verlauf von 1/2 - 1 Stde. Chlorsulfonsäure in Dichloräthan bei Raumtemperatur zugetropft, wobei stets starker Quellungsrückgang erfolgte, und anschließend noch 20 Stdn. bei gleicher Temperatur weiter gerührt; die jeweiligen Mengen sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Man saugte das dunkelrot gerärbte Produkt auf einer Glasfritte G₃ ab, wusch sorgfältig mit Dichloräthan und gab das Harz in einen Kolben mit Wasser. Bei Zimmertemperatur wurde durch Evakuieren das eingeschlossene Dichloräthan entfernt und darauf durch 2stündiges Erwärmen des Wassers auf 60° die Hydrolyse beendet. Das Harz wurde abgesaugt, neutral gewaschen und unter Wasser die Fraktion 0.2 - 0.5 mm ausgesiebt.

Tab.7 : Sulfonierungsansätze

Harz Nr.	Harzmenge (g)	Dichloräthan (ml)	Dichloräthan + ClSO_3H (ml)
1	6.71	65	6.5 + 22.2
2	8.02	75	7.5 + 26.5
3	4.45	42	4.2 + 14.7
4	4.86	46	5.1 + 16.2
5	5.47	50	5.5 + 17.5
6	5.34	50	5.5 + 17.5
7	5.25	50	5.5 + 17.5

Konditionierung

Die sulfonierten Harze wurden erst mit 2 n HCl, darauf mit 2 n H_2SO_4 , schließlich mit Wasser gewaschen und mit 1 n NaOH in die Na^+ -Form übergeführt. In Polyäthylenflaschen wurde nun unter N_2 Natriumdithionitlösung (1.5%) in 1 n NaOH aufgegeben und solange täglich gewechselt, bis nur noch geringe Mengen Anthrachinon, deutlich erkennbar an der roten Küpe, abgegeben wurden. Man entfernte durch Waschen mit 1 n NaOH das überschüssige Reduktionsmittel (Permanganat-Probe), säuerte mit 2 n HCl die rotgefärbten, reduzierten Harze an, wobei die Farbe nach grün umschlug, und oxydierte sie mit überschüssigem Fe^{3+} . Nach 1 Woche wurde in einer Säulenapparatur das Eisen mit 2 n HCl quantitativ entfernt (Rhodanid-Probe). Dieser Redoxcyclus wurde in einer Säulenapparatur noch 3mal wiederholt, wobei jedoch nur noch 0.25 n NaOH sowie als Oxydationsmittel 0.2 n Fe^{3+} in 2 n H_2SO_4 zur Anwendung kamen und die Reaktionszeiten bei etwa 96 Stdn. pro Cyclus lagen. Der letzte Cyclus wurde mit z.A.-Chemikalien in bidestilliertem Wasser und die Reduktion unter N_2 durchgeführt. Anschließend erfolgte in der H^+ -Form unter Wasser erneute Aussiebung der Fraktion 0.2 - 0.5 mm, worauf mit halbkonzentrierter HCl (z.A.) die Schwermetalle so weit wie möglich entfernt wurden (45). Die mit bidestilliertem Wasser säurefrei gewaschenen Proben wurden alsdann zwischen hartem Filtrierpapier oberflächlich getrocknet, über 17%iger H_2SO_4 im Vakuumexsikkator (ca. 200 Torr) equilibriert und mittels einer Doppelprobe durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 60 - 70° i. Vak. der Wassergehalt bestimmt. Zweckmäßig dosierte, analytisch genau abgewogene Mengen wurden sodann in kleine Ampullen abgefüllt, mit Wasser und KOH bis zur Neutralisation(65) versetzt und abgeschmolzen. Die Harze standen damit in bekannter Menge und in haltbarer Form stets zur Verfügung.

3.2 Kapazitätsbestimmungen

Austauschkapazität

In einer kleinen, geraden Bürette, die mit einem Quarzwollepfröpfen versehen war, wurde eine bekannte Menge Harz (ca. 1 - 2 mÄq) eingespült und mit etwas Quarzwolle bedeckt. Man ließ erst 100 ml chem. reine 4 n H_2SO_4 , dann 25 ml 2 n H_2SO_4 z.A. langsam durchfließen und wusch mit 150 ml dest. Wasser neutral. Durch die Probe wurde jetzt solange langsam 2 n KCl -Lösung geschickt, bis die austretende Lösung den gleichen pH wie die aufgegebenen hatte (ca. 150 ml). Die gebildete Säure wurde mit 0.1 n KOH gegen Methylrot titriert. Die im allgemeinen Teil angegebenen Werte sind durch Doppelbestimmungen an zwei getrennten Proben erhalten worden; der mittlere Fehler der Mittelwerte beträgt $\pm 0.1\%$.

Redoxkapazität

Die bekannte Menge eines Harzes (0.5 - 1 mVal) wurde in ein Röhrchen ($\emptyset$ 20 mm, Höhe 110 mm), dessen Boden aus einer G1-Fritte bestand, eingespült, mit 2 n H_2SO_4 und Wasser gewaschen und mit 1 n KOH in die K-Form übergeführt. Man reduzierte unter N_2 mit 100 mg NaBH_4 (1 x aus 0.1 n NaOH umkrist.) in 15 ml 1 n KOH 36 - 48 Stdn. in einem kleinen, mit Gummistopfen (ein Druckausgleichsventil enthaltend) verschließbaren Glasgefäß, wusch darauf rasch mit 1 n KOH , Wasser und 2 n H_2SO_4 . Sobald die Gasentwicklung beendet war, wurde mit Wasser, dann mit 1 n KOH gewaschen. Das Frittenglas wurde nun in ein bauchiges, nach unten zu konisch zulaufendes Gefäß eingesetzt und hierin unter N_2 das Harz erneut in 10 - 15 ml 1 n KOH mit 50 mg NaBH_4 z.A. (diese Menge entfärbte nach Ansäuern nur 2 Tropfen 0.02 n KMnO_4) in etwa 36 Stdn. quantitativ reduziert. Unter einem ständigen Strom von Reinstickstoff erfolgte dann aus einem aufgesetzten Tropftrichter (geschlossene Apparatur bis auf die Gasspülung) die Zugabe von 20 ml mit N_2 ausgekochter 2 n H_2SO_4 . Durch vorsichtiges Umschwenken wurde innerhalb von 15 - 30 Min. das NaBH_4 vollständig zerstört, erkennbar an dem Aufhören der Gasentwicklung. Hierauf gab man durch den Tropftrichter in einem CO_2 -Strom 20 ml mit N_2 ausgekochtes 0.1 m $\text{NH}_4\text{Fe(III)(SO}_4)_2$ in 2 n H_2SO_4 zu, schüttelte gut um, entfernte den Tropftrichter und die Gasspüleinrichtung und verschloß das Gefäß gut. Nach etwa 24 Stdn. wurde unter CO_2 die Harzprobe mit ausgekochter 2 n H_2SO_4 gewaschen und die Oxydation in 30 ml 0.05 m $\text{NH}_4\text{Fe(III)(SO}_4)_2$ in 2 n H_2SO_4 in einem einfachen, mit Gummistopfen verschlossenen Gefäß unter CO_2 fortgeführt. Unter gelegentlichem Umschütteln oxydierte man hier anfangs je 1 Woche, später 2 Wochen bis zur Erneuerung der Oxydationslösung. Die in den Filtraten jeweils vorhandenen Fe^{2+} -Mengen wurden in Gegenwart von H_3PO_4 mit 0.02 n KMnO_4 titriert. Die Oxydation wurde über einen Zeitraum von 60 Tagen durchgeführt. Die hierbei gefundene Gesamtmenge an gebildetem Fe^{2+} wurde auf 1 g trockenes Harz umgerechnet. Die im allgemeinen Teil angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus den Bestimmungen an jeweils zwei Proben; die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit betrug im Mittel $\pm 2\%$.

3.3 Quellungsmessungen

Die Messungen wurden nach den Richtlinien von K.W. PEPPER et al. (49) durchgeführt.

Proben mit einem Trockengewicht m_0 von 200 - 400 mg wurden 48 Stdn. in 0.5 n H_2SO_4 equilibriert. Man spülte sie dann mit der Gleichgewichtslösung in ein Frittenglas G2 (30 x 55 mm, planer Boden), ließ leicht abtropfen und setzte sie in ein passendes Zentrifugenglas, das eine Schicht gereinigten Sand (35 mm), eine Lage Zellstoff und darauf 1 Blatt hartes Filtrierpapier enthielt, befeuchtete die Probe noch einmal mit wenig Säure, schloß das Glas mit einer Polyäthylenkappe und zentrifugierte 20 - 25 Min. bei ca. 500 g. Die etwa 30° warme Probe (die Zentrifuge konnte nicht gekühlt werden) wurde sofort in ein gutschließendes Wägegläschen gestellt und gewogen. Man wiederholte die Bestimmung nach erneuter Aufschlemmung des Harzes in 0.5 n H_2SO_4 in der beschriebenen Weise. Mit dem Gewicht der Fritte, die leer identisch behandelt wurde, ergab sich durch Differenzbildung und einer Korrektur von 50 mg je g trockenes Harz für das anhaftende Restwasser(49) das Feuchtgewicht m der Probe. Damit berechnet sich die Quellung zu $(m-m_0)/m_0 = m/m_0 - 1$ (g Wasser pro g tr. Harz). Das Volumen V der Probe wurde pyknometrisch bestimmt. Beträgt das Volumen des Pyknometers V_p , die Dichte der Gleichgewichtsflüssigkeit (hier 0.5 n H_2SO_4) ρ , das Gewicht des Harzes mit Gleichgewichtsflüssigkeit im Pyknometer $\bar{V}_p$, so ist das Volumen der Probe von m Gramm Feuchtgewicht $V = V_p - (\bar{V}_p - m)/\rho$. Mit diesem Wert wird das spezifische Gewicht des Harzes zu $d_0 = m_0/V$ (g tr. Harz pro ml gequollenes Harz) und das spezifische Volumen zu $v_0 = V/m_0$ (ml gequollenes Harz pro g tr. Harz) erhalten. Das Austauschäquivalentvolumen gewinnt man durch Division von v_0 mit der Austauschkapazität, das Redoxäquivalentvolumen durch Division von v_0 mit der Redoxkapazität.

3.4 Potentiometrische Titration

Die verwendete Apparatur bestand aus den drei Teilen Schutzgasreinigung, Meßzelle und Bezugzelle, die durch reine Glasverbindungen miteinander verbunden waren. Das verwendete Schutzgas war Reinstickstoff der Firma OSRAM, der an dem Katalysator BTS der BASF(66) bei ca. 200° von letztem Sauerstoffresten befreit wurde, wozu eine Apparatur diente, die ähnlich der von G.GAMISCH und W.RÜTTIGER(67) aufgebaut war. Die Meßzelle bestand aus einem gemantelten Gefäß mit planem Boden, das wegen der besseren Fettfreihaltung 6 Kernschliffe und einen Thermometerhülzenschliff im Mantel trug. Das gereinigte Gas gelangte über einen Befeuchter, der mit mit N_2 ausgekochtem destilliertem Wasser beschickt war, durch ein 0.5 mm weites Rohr in die Meßzelle. Das Einleitungsrohr war infolge einer zwischen den Gasreinigungsteil und den Befeuchter eingeschalteten Glasspirale und einer auf der Meßzelle sitzenden Quecksilberdichtung so beweglich, daß es in die Meßlösung eingetaucht und aus dieser wieder herausgezogen werden konnte. Die Meßzelle war ferner mit einem Magnetrührer versehen, der infolge seiner Konstruktion ein Rühren ohne Zerstörung der Harzkörner erlaubte. Er bestand aus einem an einem dünnen Glasstab mit Öse angeschmolzenen kleinen Glasflügelkreuz mit eingelassenem Eisenstab und hing an der Öse an einem starken Platindraht. Der Platindraht war durch eine beweglich angeordnete Glaskapillare geführt und oberhalb dieser

scharf rechtwinklig umgebogen. Der Antrieb erfolgte durch einen unterhalb der Meßzelle befindlichen normalen Labor-Hrnmotor, auf dessen Achse ein kleiner, aber kräftiger Magnet befestigt war; die Geschwindigkeit betrug etwa 200 Umdrehungen je Minute. Die anderen Kernschliffe der Meßzelle dienten zur Einführung einer doppelten und einer einfachen blanken Platinblechelektrode (je 1 cm² Oberfläche), der Bürette mit aufgesetztem Druckausgleichgefäß sowie der Salzbrücke. Diese war ebenfalls dem Meßproblem speziell angepaßt. Sie bestand aus einem gleichschenkligen U-Rohr, das in der Mitte durch einen Hahn verschließbar war. Auf der Seite zur Meßzelle war sie mit einer Fritte G5 abgeschlossen, ausserdem war an der Biegung ein Schliff zum Füllen angebracht. Die ganze Salzbrücke konnte infolge einer Quecksilberdichtung aus der Meßlösung gehoben und in diese eingesenkt werden. Die Bezugzelle bestand aus einem einfachen, gemantelten, zylindrischen Gefäß, das wie die Salzbrücke mit ges. KCl-Lösung beschickt war, und in das diese über eine Glasrohrführung eintauchte. Ferner enthielt es die eigentliche Bezugselektrode, eine gesättigte Kalomelelektrode in Patronenform der Firma SCHOTT u.GEN., MAINZ. Bei allen Messungen wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet.

Die eigentliche Messung einer Probe begann mit ihrer Vorreduktion. Die Harzprobe wurde aus dem Vorratsröhrchen in ein kleines Becherglas gespült und in 10 ml 1 n KOH mit 50 mg NaBH₄ z.A. 48 Stdn. unter N₂ reduziert. Die sorgfältig gereinigte Meßapparatur wurde mit den durch Auskochen in konz. HNO₃ bzw. durch kathodisch entwickelten H₂ gereinigten Elektroden sowie mit der zuvor 6 - 10 Stdn. in 0.2 n H₂SO₄ equilibrierten Salzbrücke (Hahn geschlossen) versehen, wobei diese sich normalerweise über der Meßlösung befindet. Man saugte nun 5 ml der überstehenden Lösung der Probe ab und führte das Harz zusammen mit dem Rest der Lösung in die mit einem kräftigen N₂-Strom gespülte Apparatur zusammen mit 15 ml 1 n KOH, 50 mg NaBH₄ z.A., 1 ml 0.0005 m Anthrachinon-2-sulfonsäure in 0.05 n H₂SO₄ sowie 20 ml Wasser ein. Die Reduktion in der geschlossenen Apparatur im schwachen N₂-Strom wurde noch einmal 48 Stdn. unter Rühren fortgeführt. Hierauf fügte man 30 ml 1 n H₂SO₄ und 2 ml Wasser, die zuvor im N₂-Strom 5 Min. ausgekocht worden waren, sowie darauf 20 ml 0.1 m Al(NH₄)(SO₄)₂ in 0.1 n H₂SO₄, das gleich vorbehandelt war, hinzu. Man leitete durch die infolge der BH₄⁻-Zersetzung H₂-entwickelnde Lösung 25 Min. einen mäßigen N₂-Strom, hob darauf das Einleitungsrohr aus der Lösung und gab die erste Menge 0.1 n Ce⁴⁺ in 2 n H₂SO₄ hinzu. Die Bürette mußte von der Meßzelle abgenommen werden, da während der langen Einstellzeiten infolge isothermer Destillation sich ein Tropfen an der Bürettenspitze bildete, der nach spätestens 50 Stdn. abfiel. Die Temperierung der Meßzelle sowie der Bezugzelle erfolgte auf 25±0.1°C, im Mantel des Gefäßes gemessen. Zur Messung des Potentials wurde die Salzbrücke mit geschlossenem Hahn in die Lösung gesenkt, nach 10 Min. der Hahn kurz geöffnet und mittels des großen Labor-pH-Meters der Firma KNICK, Berlin-Zehlendorf, die Spannung auf ± 0.1 mV bestimmt; die drei Elektroden zeigten eine Übereinstimmung von besser als ± 0.3 mV. Die Salzbrücke wurde sofort geschlossen und aus der Lösung gehoben.

Nach mehreren Stunden bzw. Tagen wurde erneut gemessen. Als Gleichgewichtspotentiale wurden die Werte angesehen, bei denen in 24 Stdn. eine Änderung von ≤ 2 mV eintrat. Im Falle der Messung ohne Neutralsalz erfolgte nach dem Ansäuern ein mehrfacher Austausch der Lösung mit in N_2 ausgekochter 0.1 n H_2SO_4 .

Nach Beendigung der Titration wurde der pH der Lösung mit einer Glaselektrode auf ± 0.002 bestimmt und die einzelnen Punkte der Titrationskurve mittels einer Eichkurve für die mit dem Ce^{4+} zugegebenen Säure korrigiert^{x)}. Bei der Umrechnung auf pH = 0 wurde der Term $RT/F \cdot \ln(H^+) = -59.24 \cdot pH$ sowie für die ges. Kalomelektrode bei 25°C der Wert + 244.4 mV (68) verwendet. Die mittels der Titration gefundenen Redoxkapazitäten stimmten mit den statisch gemessenen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ überein.

Während der Titration des Harzes Nr.5 schieden sich aus der Lösung infolge ihrer Schwerlöslichkeit $Ce^{3+} - K^+$ - Doppelsulfate(69) ab. Da aber das Verhältnis Ce^{4+}/Ce^{3+} wegen des niedrigen Redoxpotentials des Harzes nicht potentialbestimmend ist, blieb diese Abscheidung ohne Einfluß auf das Meßergebnis, wie die neutralsalzlose Titration zeigte.

Die Vermessung der monomeren Anthrachinone erfolgte in einer der oben beschriebenen ähnlichen, jedoch etwas einfacheren Apparatur, die mit einem Agar-KCl-Heber versehen war. Lösungsmittel war ein Gemisch aus Eisessig und Wasser im Volumenverhältnis 1:1, das einen pH von 1.335 hatte. Als Titrationsmittel wurde 0.1 n $TiCl_3$ im gleichen Lösungsmittel verwendet und diese Lösung durch Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat auf pH = 1.3 eingestellt. Die Genauigkeit betrug wegen der niedrigen Potentiale nur ± 1 mV, für das 1-Vinylanthrachinon ± 2 mV. Die Meßtemperatur wurde auf $25 \pm 0.1^\circ C$ gehalten.

3.5 IR-Spektren

Die aufgenommenen IR-Spektren waren durch eine Feineichung des Registrierpapiers mittels einer Polystyrolfolie auf $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbar. Die absolute Genauigkeit dagegen beträgt nur etwa $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich der C=O-Bande, im übrigen gilt das einleitend Vorweggeschickte.

3.6 Reaktionsgeschwindigkeiten

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde eine Apparatur verwendet, die mit der für die Messung der monomeren Anthrachinone identisch war; selbstverständlich wurde ein hängender Magnetrührer verwendet.

0.50 mÄq Harz wurden in 15 ml 1 n KOH mit 75 mg $NaBH_4$ z.A. unter N_2 48 Stdn. vorreduziert. Danach wurde die überstehende Lösung so weit wie möglich abgesaugt, das Harz zusammen mit 20 ml 1 n KOH sowie 75 mg $NaBH_4$ z.A. in die Meßapparatur eingespült und unter Rühren weitere 24 Stdn. reduziert. Man gab hierauf im kräftigen N_2 -Strom ausgekochte 0.5 n H_2SO_4 zu,

^{x)} Der End-pH schwankte zwischen 1.0 und 1.2; die pH-Änderung während einer Titration betrug im Mittel 0.1, max. 0.2 pH.

saugte ab und wechselte insgesamt 4mal die Lösung. Zuletzt wurde soviel Säure zugegeben, daß das Gefäß genau 100 ml enthielt. Man gab unter Rühren nun genau 0.05 mÄq Ce^{4+} hinzu, senkte die Agar-Salzbrücke in die Lösung und verfolgte an zwei zusammengeschalteten blanken Platinblechelektroden von zusammen 2 cm² Oberfläche gegen eine ges. Kalomelelektrode über einen einem KNICK Gleichstrommeßverstärker nachgeschalteten Punktschreiber der Firma HARTMANN u. BRAUN den Potentialabfall. Die Rührgeschwindigkeit betrug konstant etwa 300 Umdrehungen pro Minute. Nachdem ein nahezu konstantes Potential erreicht worden war (Dauer: 24 - 36 Stdn.), wurden zunächst - sofern mit Mediator gearbeitet wurde - 0.002 mÄq Anthrachinon-2-sulfonsäure und nach 3 - 5 Minuten erneut 0.05 mÄq Ce^{4+} zugesetzt. Beispiele für die jetzt aufgezeichneten Kurven sind in der Abb. 6 wiedergegeben.

4 Redoxharze auf der Basis von 1-Vinyl-anthrachinon

Ein Harz mit 1-Vinyl-anthrachinon wurde analog dem Harz 2 nach 3.1 dargestellt. Sämtliche Messungen erfolgten analog den in Kapitel 3 beschriebenen oder zitierten Vorschriften.

Die mikroanalytischen Elementaranalysen sind von der Firma Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach/Ofr., ausgeführt worden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, Redoxharze herzustellen und zu untersuchen, die hinsichtlich ihrer polymeren Struktur einfach und größtmöglich einheitlich aufgebaut sind und eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen. Diese geforderten Harze sind am leichtesten durch Polymerisation von geeigneten Monomeren zu erhalten. Als Monomere wurden vinylierte Hydrochinone und Chinone der kondensierten Aromaten ausgewählt.

Die Synthese des bereits in der Diplomarbeit(29) dargestellten 2-Vinyl-3-methyl-naphthochinons-(1.4)(II) wurde überarbeitet und hierbei, bei der Umsetzung von 2-(α -Brom-äthyl)-3-methyl-naphthochinon-(1.4)(I) mit Natriumacetat und Eisessig zu II unter nur wenig veränderten Versuchsbedingungen, das Umesterungsprodukt 2-(α -Acetoxy-äthyl)-3-methyl-naphthochinon-(1.4)(IV) neu erhalten. Die reduktive Acetylierung von IV ergab als einzigste isolierbare Verbindung 2-Methyl-3-vinyl-naphthohydrochinondiacetat(III), das bereits bekannt war(29). Die radikalische Polymerisation von III in Lösung sowie die Kopolymerisation dieser Substanz mit Styrol und Divinylbenzol in Lösung bzw. in Substanz wurde orientierend untersucht. Es zeigte sich, daß die Homopolymerisation von III nur schwierig erfolgt, die Kopolymerisation jedoch besser verläuft. Versuche zur kationischen Polymerisation des Chinons II ergaben ein völlig unbefriedigendes Ergebnis. Da dieses Verhalten auf eine sterische Hinderung zurückgeführt wird, schien es wünschenswert, 2-Vinyl-naphthochinon-(1.4) zu synthetisieren. Ausgehend von 2-Acetyl-naphthalin wurde über das 2-Äthyl-naphthalin nach FIESER et al.(31) durch Chromsäureoxydation das 2-Äthyl-naphthochinon(VI) erhalten. Die Umsetzung von VI mit N-Bromsuccinimid führte zum unbeständigen und bislang unbekannten 2-(α -Brom-äthyl)-naphthochinon-(1.4)(VII), das beim Erhitzen in Eisessig und Natriumacetat nicht durch HBr-Abspaltung in die gesuchte Vinylverbindung überging, sondern eine Umesterung zum 2-(α -Acetoxy-äthyl)-naphthochinon-(1.4) (X) erfuhr. Die Struktur der Bromverbindung VII wurde gestützt durch die Synthese des isomeren - in der Literatur lediglich erwähnten - 2-Äthyl-3-brom-naphthochinons-(1.4) . Der Versuch

der Bromwasserstoffabspaltung aus VII mittels Silbernitrat ergab ebenfalls ein Umesterungsprodukt. Bei der reduktiven Acetylierung des Acetats X wurde nicht das gesuchte 2-(α -Acetoxy-äthyl)-naphthohydrochinondiacetat erhalten. Hierbei entstand vielmehr in geringer Menge eine Verbindung XI, für die die Struktur 2,3-Bis-[1.4-diacetoxy-naphthalinyl-(2)]-butan wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Noch günstiger als Polymere mit Naphthochinonen erschienen solche mit Anthrachinonen. Die Isomeren 1- und 2-Vinyl-anthrachinon(9.10) sind zwar bekannt(10,11,35), doch fehlten leistungsfähige Synthesen. Die Versuche zur Darstellung des 2-Vinyl-anthrachinons (XII) wurden mit der katalytischen Dehydratisierung des in der Diplomarbeit dargestellten 2-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinons an Al_2O_3 begonnen. Dieses Verfahren ergab jedoch nur eine Ausbeute von 17 - 20% XII und stellte damit keine Verbesserung dar. Zu einem vollen Erfolg führte dagegen die Pyrolyse des ebenfalls in der Diplomarbeit dargestellten 2-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinons (XV) an Al_2O_3 bei 350° i.Vak. Mit mehr als 80%iger Ausbeute wurde hierbei in sehr reiner Form die Vinylverbindung XII erhalten. Für die Ausgangsverbindung XV wurde eine einfache Synthese entwickelt: die Bromierung von 2-Äthyl-anthrachinon mit N-Bromsuccinimid ergab leicht das ebenfalls schon früher auf anderem Wege dargestellte 2-(α -Brom-äthyl)anthrachinon(29), das in einem bekannten Verfahren(29) zu XV umgesetzt wurde. Es wurde nun versucht, diese so überaus günstig verlaufende Gesamtsynthese auf das 1-Isomere zu übertragen. Hierzu wurde zunächst durch ein verbessertes Verfahren 1-Äthyl-anthracen synthetisiert, hieraus das bisher nur kurz beschriebene 1-Äthyl-anthrachinon gewonnen und dieses der Bromierung mit N-Bromsuccinimid unterworfen. Dabei konnte keine definierte Verbindung isoliert werden. Das gesuchte 1-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinon(XXVI) wurde deshalb durch schrittweise Synthese hergestellt. Ausgehend von 1-Acetyl-anthrachinon(39) wurde durch Reduktion mit Natriumborhydrid in wässrigem Alkali das 1-(α -Hydroxy-äthyl)-anthrachinon(XXV) erhalten, das mit Acetanhydrid/Pyridin zum Acetat XXVI umgesetzt wurde. Eine Veresterung von XXV mit Thionylchlorid, Thionylbromid oder Phosphor-

tribromid gelang dagegen nicht. Das Acetat XXVI wurde wie das 2-Isomere pyrolysiert, ergab aber dabei nur Spuren von 1-Vinyl-anthrachinon (XXI). Durch reduktive Acetylierung von XXVI wurde deshalb das 1-(α -Acetoxy-äthyl)-9.10-diacetoxy-anthracen dargestellt und dieses pyrolysiert. Es entstand mit 16 - 19%iger Ausbeute 1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen, das zum 1-Vinyl-anthrahydrochinon verseift und zu XXI oxydiert werden konnte.

Die Vinylanthrachinone wurden eingehend auf ihre radikalische und thermische Polymerisierbarkeit und Kopolymerisierbarkeit untersucht. Besonderes Interesse wurde dabei der Darstellung eines Schwammpolymeren gewidmet und die Bildung dieses Polymeren in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur, Katalysatorart und Katalysatormenge untersucht. Schwierigkeiten bereitete zunächst die Lösungsmittelfrage an sich, da das 2-Vinyl-anthrachinon in den üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Im Dimethylsulfoxid wurde jedoch die geeignete Substanz gefunden. Die Ergebnisse der orientierenden Versuche führten zur Darstellung einer in bezug auf die Vernetzung und die Redoxkapazität gut abgestuften Reihe von neuen Redoxpolymeren auf der Basis von 2-Vinyl-anthrachinon. Durch eine völlig gleichartige Behandlung nach der Sulfonierung blieben diese in allen ihren Eigenschaften vergleichbar. Die neuen Harze sind im ganzen pH-Bereich im reduzierten wie oxydierten Zustand stabil. Ihre chemische Beständigkeit ist gut, ihre Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend. Es wurden im einzelnen quantitativ mittels diesen Harzen speziell angepaßter Methoden die Austauschkapazität, die Redoxkapazität, die Quellung und das Volumen, das Redoxpotential, die Lage der C=O-Bande im Infraroten und die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Zum ersten Mal konnten bei Redoxharzen diese Eigenschaften miteinander in Beziehung gesetzt werden. So wurden Zusammenhänge zwischen der Quellung und der Reaktionsgeschwindigkeit, des Redoxpotentials und der Redoxkapazität, der C=O-Bande und dem Redoxpotential aufgefunden. Das Redoxpotential von $E_0 = +178$ mV im Falle der Harze mit niedriger Kapazität aber größter Einheitlichkeit ist der bisher tiefste Wert für ein Redoxharz. Die potentiometrischen Titrationskurven stellen

einen neuen Beitrag zur Theorie der Redoxharze dar. Mit diesen Ergebnissen in voller Übereinstimmung stehen die Befunde, die an einem Harz auf der Basis von 1-Vinyl-anthrachinon erhalten wurden.

Literatur

- 1) FARBENFABRIKEN BAYER (Erf. H.LAUTH), D.B.P. 972 626 (1944); C. 1960, 8640
- 2) H.G.CASSIDY, J.Amer.Chem.Soc. 71 (1949) 402
- 3) G.MANECKE, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik. Chem. 57 (1953) 189
- 4) S.E.HUNT und A.S.LINDSEY, J.Chem.Soc.(London)1962, 4550
- 5) G.IZORET, C.R.hebd. Séances Acad.Sci., 253 (1961) 274
- 6) A.A.BERLIN und N.G.MATVEEVA, Izvest.Akad.Nauk.S.S.S.R., Otdel.Khim.Nauk 1959, 2260; C.A.54, 10946 d
- 7) V.P.PARINI, Z.S.KAZAKOVA, M.N.OKOROKOVA und A.A.BERLIN, Vysokomolekul.Soedin.4 (1962) 510; C.A. 57, 16 852 b
- 8) N.N.SEMENOV, J.Polymer Sci. 55 (1961) 588
- 9) I.H.UPDEGRAFF und H.G.CASSIDY, J.Amer.Chem.Soc. 71 (1949) 407
- 10) A.ÉTIENNE, G.IZORET und F.MORITZ, C.R.hebd.Séances Acad. Sci. 249 (1959) 708
- 11) M.FERNANDEZ-REFOJO, YUE-LIANG PAN, K.A.KUN und H.G.CASSIDY, J.org.Chem. 25 (1960) 416
- 12) G.MANECKE und W.STORCK, Chem.Ber. 94 (1961) 3239
- 13) H.J.HARWOOD und H.G.CASSIDY, J.Amer.Chem.Soc. 79 (1957) 4360
- 14) H.C.HAAS und N.W.SCHULER, J.appl.Polymer Sci.5 (1961)S2
- 15) B.SANSONI, Dissertation, München 1956
- 16) M.L.B.RAO, B.MUKERJEE und S.R.PALIT, Chem. and Ind. 1961, 145
- 17) K.DORFNER, Dissertation, Marburg 1959.- ds., Chemiker-Ztg. 85 (1961) 90
- 18) W.KERN und R.C.SCHULZ, Angew.Chem. 69 (1957) 153; K.GUTWEILER, Dissertation, Mainz 1957
- 19) EASTMAN KODAK CO. (Erf.L.M.MINSK und W.O.KENYON), U.S.-Pat. 2 710 801; C.A.49, 13 807 e
- 20) A.ÉTIENNE und G.IZORET, C.R.hebd.Séances Acad.Sci., 252 (1961) 2111
- 21) G.IZORET, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 254(1962) 671
- 22) L.D.TAYLOR, J.appl.Polymer Sci. 6 (1962) S 13
- 23) G.MANECKE und G.KOSSMEHL, unveröffentlicht
- 24) I.D.ROBINSON, M.FERNANDEZ-ROFOJO und H.G.CASSIDY, J.Polymer Sci. 39 (1959) 47 und die dort zitierte Literatur

- 25) G.MANECKE und CH.BAHR, Naturwissenschaften 44 (1957) 260; Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik.Chem. 62 (1958) 311; CH.BAHR, Dissertation, Berlin 1958
- 26) G.MANECKE und G.BOURWIEG, Chem.Ber. 92 (1959) 2958; 95 (1962) 1413
- 27) K.A.KUN und H.G.CASSIDY, J.org.Chem. 26 (1961) 3223.- YUEH-HUA CHEN GIZA, K.A.KUN und H.G.CASSIDY, J.org.Chem. 27 (1962) 679,- K.A.KUN und H.G.CASSIDY, J.Polymer Sci. 56 (1962) 83; J.org.Chem. 27 (1962) 841
- 28) R.K.QUISENBERRY, Diss. Abs.. 22 (1961) 76
- 29) G.MANECKE und W.STORCK, Chem.Ber. 94 (1961) 300; W.STORCK, Diplomarbeit, Berlin, Mai 1959
- 30) HUANG-MINLON, J.Amer.Chem.Soc.68 (1946) 2487
- 31) L.F.FIESER, W.P.CAMPBELL, E.M.Fry und M.D.GATES, Jr., J.Amer.Chem.Soc.61 (1939) 3216
- 32) D.B.BRUCE und R.H.THOMSON, J.Chem.Soc.(London)1954,1428
- 33) A.ECKERT, Mh.Chem. 35 (1914) 289
- 34) Freundlicherweise von der Firma Gebr.GIULINI, Ludwigs-
hafen/Rhein, zur Verfügung gestellt
- 35) L.W.BUTZ, E.W.BUTZ und A.M.GADDIS, J.org.Chem.5(1940) 171
- 36) W.J.BAILEY und J.BELLO, J.org.Chem.20 (1955) 689
- 37) E.UCCIANI und M.NAUDET, Bull.Soc.chim.France 1960, 1151
- 38) I.G.FARBENINDUSTRIE A.G. (Erf. A.LÜTTRINGHAUS und F.KÄGER), Dtsch.Reichs-Pat.492 247, C.1930 I, 2630
- 39) I.G.FARBENINDUSTRIE A.G. (Erf. A.LÜTTRINGHAUS und F.KÄGER), Dtsch.Reichs-Pat.499 588, C.1930 II, 2702
- 40) B.A.DOLGOPLOSK und D.SH.KOROTKINA, Zhur.Obshcheĭ Khim. 27 (1957) 2546; C.A. 52, 7218 i
- 41) FARBENFABRIKEN BAYER A.G. (Erf. H.CORTE und A.MEYER), DAS 1 045 102 (1957) PERMUTIT COMPANY LTD. (Erf. J.MILLAR), U.S.-Pat. 849 122 (1958)
- 42) M.HAYASHI, Y.YOSHIDA und H.NAGAI, J.Soc.Chem.Ind.,Japan, 45 (1942) 40, Suppl.binding; C.A.45, 1571 a
- 43) FARBENFABRIKEN BAYER A.G. (Erf. H.SEIFERT), D.B.P. 1 016 445 (1957); C.A.54, 8154 i
- 44) ROHM u. HAAS CO'. (Erf. J.C.H.HWA), U.S.-Pat. 2 891 916 (1959); C.A.53, 22 617 e
- 45) S.M.EFROS und O.Y.BILIK, Trudy Leningrad. Teknol.Inst.im. Lensoveta 43 (1957) 23; C.A.52, 17 897 b
- 46) W.WOOD, J.physic.Chem. 61 (1957) 832
- 47) E.W.BAUMANN, U.S.At.Energy Comm. D.P.-477 (1960), C.A. 54, 19 084 f

- 48) F.HELFFERICH, Ionenaustauscher, Bd.I, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959, S.92-98 u. S. 116
- 49) K.W.PEPPER, D.REICHENBERG und D.K.HALE, J.Chem.Soc. (London) 1952, 3129
- 50) Siehe (48), Abb. 5-4 auf S. 94
- 51) Siehe (48), S. 94
- 52) G.KORTUM, Lehrbuch der Elektrochemie, 2.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1957, S. 262/63
- 53) Siehe (52), S. 272
- 54) M.BELTZER, Diss. Abs. 21 (1960) 1389
- 55) A.S.LINDSEY, M.E.PEOVER und N.G.SAVILL, J.Chem.Soc. (London) 1962, 4558
- 56) G.MANECKE, Redoxharze in Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, Allgemeine Laboratoriumspraxis I, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, S. 610-611
- 57) G.MANECKE und H.-J.FÖRSTER, Makromolekulare Chem. 52 (1962) 147
- 58) M.-L.JOSIEN, N.FUSON, J.-M.LEBAS und Th.M.GREGORY, J.chem.Physics 21 (1953) 331
- 59) W.M.CLARK, Oxidation-reduction potentials, Williams u. Wilkens Comp., Baltimore, 1960, S. 387
- 60) H.P.GREGOR und M.BELTZER, J.Polymer Sci. 53 (1961)125
- 61) M.S.KHARASCH und C.F.FUCHS, J.org.Chem. 9 (1944) 359
- 62) E.DE B.BARNETT, N.F.GOODWAY, A.G.HIGGINS und C.A.LAWRENCE, J.chem.Soc.(London) 1934, 1224
- 63) E.N.LUCE, High Polymers Vol.XII, Analytical Chemistry of Polymers, Part 1, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, S. 430
- 64) Freundlicherweise von der Firma UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLN KRAFTSTOFF A.G., Wesseling/Köln, zur Verfügung gestellt
- 65) K.WATANUKI, Bunseki Kagaku 7 (1958) 385; C.A.54,7287 d
- 66) Freundlicherweise von der Badischen Anilin- u.Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein zur Verfügung gestellt
- 67) G.GAMISCH und W.RÜTTIGER, Glas-Instr.-Techn.3 (1959) 370
- 68) Siehe (59), S. 297
- 69) W.SCHRÖDER und H.SCHACKMANN, Z.anorg. allgem.Chem. 220 (1934) 389

Lebenslauf

Am 23. Juli 1934 wurde ich, Winfried Storck, in Berlin-Steglitz als Sohn des wiss.Assistenten und Dozenten Dr. Alfred Storck und seiner Ehefrau Elsa, geb.Schumann, geboren. Im gleichen Stadtbezirk besuchte ich die Grundschule in den Jahren 1940 - 1943 und beendete ihren Besuch - durch den Krieg bedingt - 1944 in Posen. Die Oberschul Ausbildung begann für mich anschließend in einem Kinderlager bei Posen. Nach der Rückkehr im Januar 1945 setzte ich in Berlin-Steglitz den Schulbesuch fort und schloß ihn 1953 mit dem Abitur an der 3. Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges ab.

Im Sommersemester 1953 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert und bestand im Dezember 1956 die Vorprüfung zur Diplomprüfung. Im Februar 1958 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke mit meiner Diplomarbeit "Über Vinyl-naphtho- und-anthrachinone", beendete sie im Mai 1959 und legte anschließend die Diplomprüfung in Chemie, ab. Im September des gleichen Jahres nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

